






MODUL PERKULIAHAN
KIMIA ORGANIK
(Kode MK: AF010)

JURUSAN TADRIS KIMIA
FAKULTAS ILMU TARBIYAH DAN KEGURUAN
IAIN SYEKH NURJATI CIREBON
2020

INSTITUT AGAMA ISLAM NEGERI (IAIN) SYEKH NURJATI CIREBON



MODUL PERKULIAHAN KIMIA ORGANIK (Kode MK: AF010)

| PENGESAHAN | | |
|---|---|--|
| Disiapkan Oleh: Dosen Pengampu | Diperiksa Oleh: Gugus Mutu Jurusan | Disahkan Oleh: Ketua Jurusan Tadris Biologi |
|  |  |  |
| Indah Rizki Anugrah, M.Pd. NIP. 19920514 201801 2 004 | Dede Cahyati Sahrir, M.Pd. NIP. 19911205 201801 2 001 | Dr. Ina Rosdiana Lesmanawati, M.Si. NIP. 19740326 200604 2 001 |
| Tanggal Pengesahan : 25 Februari 2020 | | |
| Halaman : 100 halaman | | |
| Alamat: Jl. Perjuangan By Pass Sunyaragi Cirebon, Kota Cirebon, Kode Pos 45132 | | |

PRAKATA

Assalamu'alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh

Alhamdulillah saya panjatkan puja dan puji syukur kehadiran Allah SWT yang senantiasa melimpahkan segala rahmat, taufik dan hidayah-Nya sehingga penyusun dapat menyelesaikan modul ini. Modul ini disusun sebagai salah satu sumber belajar mahasiswa pada mata kuliah Kimia Organik Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati Cirebon. Dalam modul ini dipaparkan materi tentang golongan-golongan senyawa organik, yaitu alkana dan sikloalkana, alkena dan alkuna, alkohol dan eter, aldehida dan keton, asam karboksilat dan ester, senyawa aromatik sederhana, amina, karbohidrat, lipida serta asam amino dan protein. Pemaparan dalam modul ini menekankan pada struktur kimia, tata nama, sifat fisika dan kimia serta reaksi pada masing-masing golongan senyawa organik tersebut. Penyusun menyadari bahwa di dalam pembuatan modul masih banyak kekurangan, untuk itu penyusun sangat membuka saran dan kritik yang sifatnya membangun. Mudah-mudahan modul ini memberikan manfaat.

Cirebon, Februari 2020

Penulis

DAFTAR ISI

| | |
|---|-----|
| Lembar Pengesahan | i |
| Prakata | ii |
| Daftar Isi | iii |
| Bab 1: Alkana dan Sikloalkana | 1 |
| Bab 2: Alkena dan Alkuna | 17 |
| Bab 3: Alkohol dan Eter | 25 |
| Bab 4: Aldehida dan Keton | 39 |
| Bab 5: Asam Karboksilat dan Ester | 45 |
| Bab 6: Aromatik Sederhana | 51 |
| Bab 7: Amina | 57 |
| Bab 8: Karbohidrat | 69 |
| Bab 9: Lipida | 76 |
| Bab 10: Asam Amino dan Protein | 85 |

Modul Kimia Organik

Bab 1: Alkana dan Sikloalkana

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

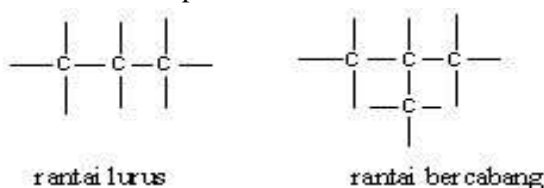
Tujuan pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa alkana dan sikloalkana

A. Struktur Kimia Senyawa alkana

Pengertian senyawa alkana

Alkana merupakan hidrokarbon alifatik jenuh dimana setiap atom karbonnya membentuk empat ikatan kovalen tunggal. Hidrokarbon alifatik merupakan hidrokarbon rantai terbuka, kebalikan dari Hidrokarbon alifatik adalah hidrokarbon alisiklik (rantai lingkar/cincin). Alkana termasuk kedalam senyawa hidrokarbon alifatik jenuh karena semua ikatan karbon-karbonnya merupakan ikatan tunggal yang terbuka. Sebagai hidrokarbon jenuh, alkana memiliki jumlah atom H yang maksimum. Kadang-kadang alkana juga disebut sebagai hidrokarbon batas, karena batas kejenuhan atom-atom H telah tercapai.



Setiap senyawa yang merupakan anggota alkana dinamakan suku. Suku alkana ditentukan oleh jumlah atom C dalam senyawa tersebut. Suku pertama sampai dengan 10 senyawa alkana dapat diperoleh dengan mensubstitusikan harga n. berikut 10 suku pertama senyawa alkana.

Tabel 1. Suku pertama sampai dengan 10 senyawa alkana

| Suku ke | n | Rumus Molekul | Nama |
|---------|----|---------------------------------|---------|
| 1 | 1 | CH ₄ | metana |
| 2 | 2 | C ₂ H ₆ | etana |
| 3 | 3 | C ₃ H ₈ | propana |
| 4 | 4 | C ₄ H ₁₀ | butana |
| 5 | 5 | C ₅ H ₁₂ | pentana |
| 6 | 6 | C ₆ H ₁₄ | heksana |
| 7 | 7 | C ₇ H ₁₆ | heptana |
| 8 | 8 | C ₈ H ₁₈ | oktana |
| 9 | 9 | C ₉ H ₂₀ | nonana |
| 10 | 10 | C ₁₀ H ₂₂ | dekana |

Rumus Umum Senyawa Alkana

Jika kita membandingkan rumus molekul antara suku pertama dengan suku kedua senyawa alkana di atas maka kita peroleh perbedaan antara kedua suku tersebut sebesar CH₂ serta perbandingan jumlah atom C dengan atom H dalam kedua senyawa tersebut sama dengan n = (2n+2). Oleh karena itu, alkana dapat dinyatakan dengan suatu rumus umum C_nH_{2n+2}.

Alkana Sebagai Deret Homolog

Alkana termasuk kedalam deret homolog karena alkana merupakan senyawa karbon dengan rumus umum yang sama dan sifat yang bermiripan. Deret homolog disebut juga sebagai

deret sepancaran. Deret manapun dari senyawa organik yang masing-masing anggota terbedakan dengan $-\text{CH}_2-$ dari anggota sebelumnya dinamakan deret homolog. Dengan masuknya alkana kedalam deret homolog maka dapat diramalkan sifat dari suku-suku senyawa alkana, salah satunya adalah titik didih. Titik didih semakin tinggi jika massa molekul relatifnya makin besar. Hal ini berarti bahwa pada suhu kamar, wujudnya akan berubah dari gas ke cair kemudian padat. Empat suku pertama alkana di atas berbentuk gas pada suhu kamar. Wujud padat baru bisa terbentuk mulai dari struktur $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$.

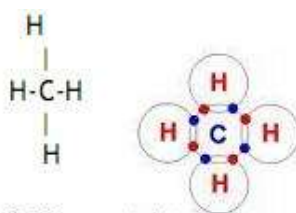
Kereaktifan Senyawa Alkana

Alkana mengandung ikatan tunggal C-C yang kuat dan ikatan C-H yang juga kuat. Namun perbedaan elektronegatifan antara atom C dengan H cukup kecil yang menyebabkan Ikatan C-H memiliki polaritas yang sangat rendah sehingga tidak ada molekulnya yang membawa jumlah ion positif atau negatif yang signifikan untuk menarik molekul lainnya. Oleh karena itu, senyawa alkana memiliki reaksi yang cukup terbatas atau sulit untuk bereaksi. Karena alkana tergolong ke dalam senyawa hidrokarbon yang sulit bereaksi maka alkana disebut juga sebagai parafin yang artinya senyawa yang memiliki afinitas elektron yang cukup kecil. Antar molekul alkana pun hanya terdapat gaya tarik dispersi Van der Waals. Gaya ini sangat kecil untuk sebuah molekul seperti metana sekali pun.

Rumus Molekul dan Rumus Struktur Senyawa Alkana

Dalam kimia karbon adalah penting bagi kita untuk dapat menuliskan *rumus molekul* dan *rumus struktur*. Rumus molekul menyatakan banyaknya atom setiap unsur yang ada dalam suatu molekul. Sedangkan rumus struktur menggambarkan bagaimana atom-atom itu terikat satu sama lain. Karena atom karbon merupakan tulang punggung dari semua senyawa karbon, maka kita harus mampu menggambarkan rangka karbon dalam suatu molekul senyawa karbon. Setiap atom karbon dikelilingi secara *tetrahedral* oleh atom-atom yang terikat dalam gambaran tiga dimensi, tetapi biasanya molekul-molekul senyawa karbon cukup digambarkan dengan tampilan dua dimensi saja.

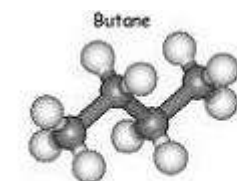
Sebagai contoh:



Gambar 12.7 Rumus struktur metana

| Nama | Formula (rumus) | Formula struktural |
|---------|--------------------------------|--|
| metana | CH ₄ | <pre> H H - C - H H </pre> |
| etana | C ₂ H ₆ | <pre> H H H - C C - H H H </pre> |
| propana | C ₃ H ₈ | <pre> H H H H - C C C - H H H H </pre> |
| butana | C ₄ H ₁₀ | <pre> H H H H H - C C C C - H H H H H </pre> |

Penggambaran rantai struktur senyawa ini sebenarnya mudah. Bila rantai karbonnya panjang atau bercabang, maka setelah kita buat rangka atom karbonnya tinggal membubuhkan atom-atom hidrogen pada ikatan atom karbon yang masih kosong. Contohnya, molekul butana. Pertama kali, dibuat rangkanya yang terdiri dari 4 atom karbon yang diletakkan berdampingan. Selanjutnya, atom-atom hidrogennya diletakkan pada masing-masing atom karbonnya. Bentuk butana dalam ruang sesungguhnya adalah seperti yang ditampilkan oleh berikut.

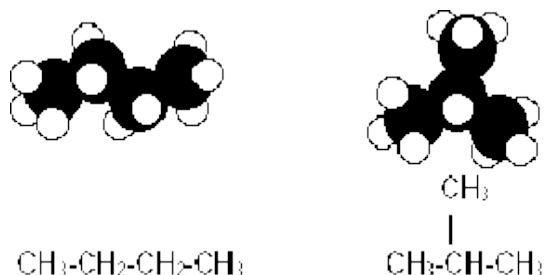


Gambar 12.8 Butana (3 dimensi)

Kalau kita membuat molekul butana dengan molymod, terlihat bahwa rantai karbonnya tidak benar-benar lurus seperti rumus trukturanya, karena atom karbon tetrahedral mencegah gambaran rantai karbon lurus. Kebanyakan yang kita tuliskan adalah rumus truktur yang lebih sederhana lagi yaitu: CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₃ atau CH₃CH₂CH₂CH₃.

Isomeri Senyawa Alkana

Semua alkana yang memiliki 4 atau lebih atom karbon akan memiliki *isomeri bangun*. Ini berarti bahwa ada dua atau lebih rumus bangun yang bisa dibuat untuk masing-masing rumus molekul. Sebagai contoh C₄H₁₀ bisa menjadi salah satu dari dua molekul berbeda, yaitu n-butana dan 2-metilpropana seperti terlihat pada gambar berikut ini:



Ciri-ciri Umum Senyawa Alkana

Berikut merupakan ciri-ciri umum dari senyawa alkana:

- 1) Merupakan hidrokarbon jenuh (alkana rantai lurus dan siklo/cincin alkana)
- 2) Disebut golongan parafin : affinitas kecil (sedikit gaya gabung)
- 3) Sukar bereaksi
- 4) Rantai C1 – C4 pada T dan P normal berwujud gas
- 5) Rantai C4 – C17 : pada T dan P normal berwujud cair
- 6) Rantai C18 : pada T dan P normal berwujud padat
- 7) Titik didih makin tinggi seiring dengan penambahan atom C
- 8) Pada senyawa dengan jumlah atom C sama, senyawa yang memiliki cabang mempunyai titik didih lebih rendah
- 9) Sifat kelarutannya mudah larut dalam pelarut non polar
- 10) Berat jenis naik seiring dengan penambahan jumlah atom C
- 11) Merupakan sumber utama gas alam dan petroleum

B. Tata Nama Alkana

Rantai tidak bercabang (lurus)

Jika rantai karbon terdiri dari 4 atom karbon atau lebih, maka nama alkana diberi awalan n- (normal).

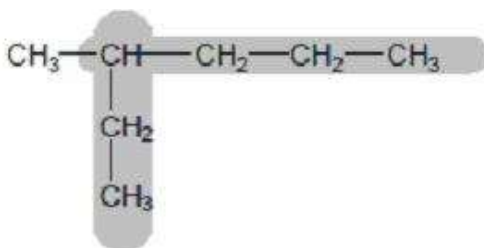
Contoh :



n-pentana

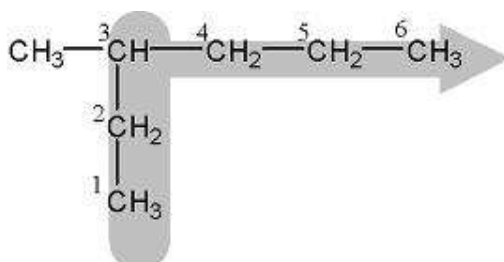
Rantai karbon bercabang

- a) Tentukan rantai induk, yaitu rantai karbon terpanjang dari ujung satu ke ujung yang lain. Rantai induk diberi nama alkana. Sebagai contoh:



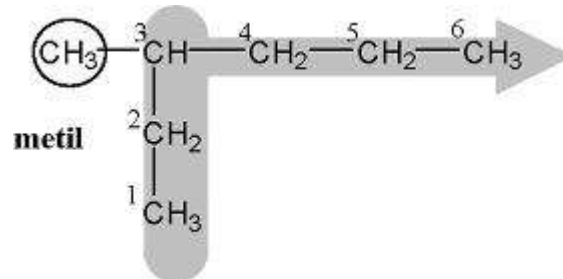
Rantai induk struktur di atas terdiri dari 6 atom C, sehingga diberi nama **heksana**.

- b) Dilakukan penomoran, berilah nomor pada rantai induk dari ujung terdekat cabang.



Jika nomor dari bawah, maka cabang ada di nomor 3. tetapi jika dari kanan, maka cabang ada di nomor 4. Sehingga dipilih penomoran dari ujung bawah.

- c) Tentukan cabang, yaitu atom C yang terikat pada rantai induk. Cabang merupakan gugus alkil dan beri nama alkil sesuai struktur alkilnya.



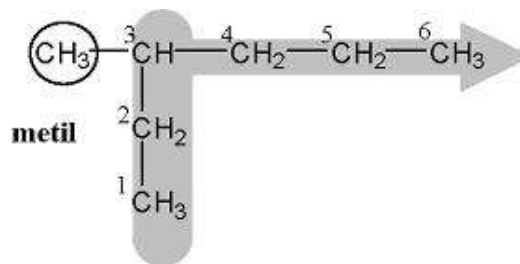
Pada struktur di atas, cabang ditandai dengan tanda lingkaran. Berdasarkan strukturnya, nama cabang tersebut adalah metil.

- d) Urutan penulisan nama.

- 1) Urutan penulisan nama untuk alkana bercabang adalah

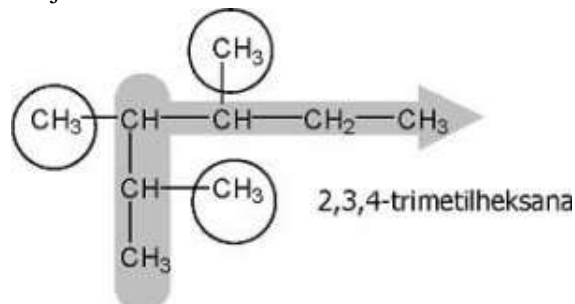
Nomor cabang - nama cabang nama rantai induk

Contoh :

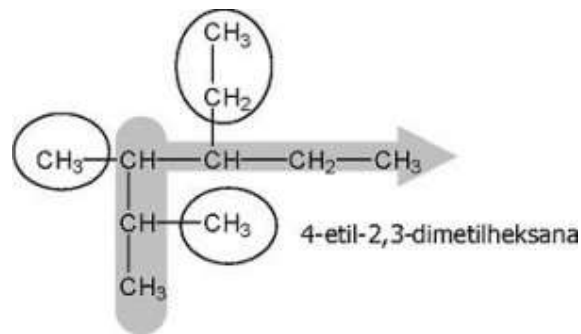


Nama untuk struktur di atas adalah: **3-metilheksana**

- 2) Jika terdapat lebih dari satu alkil sejenis, maka tulis nomor-nomor cabang dari alkil sejenis dan beri awalan alkil dengan di, tri, tetra, penta dan seterusnya sesuai dengan jumlah alkil sejenis.

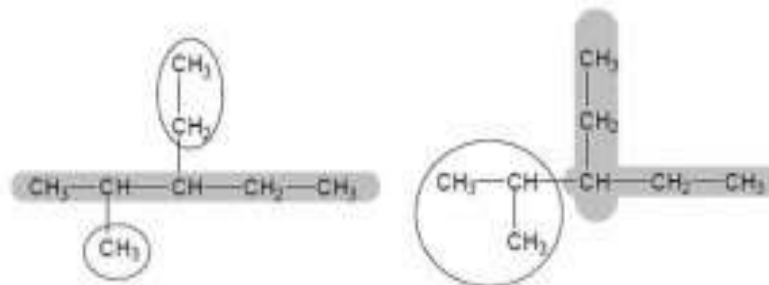


- 3) Jika terdapat dua atau lebih jenis alkil, maka nama-mana alkil disusun menurut abjad.



e) Tambahan untuk penomoran khusus

- 1) Jika terdapat beberapa pilihan rantai induk yang sama panjang, maka pilih rantai induk yang mempunyai cabang lebih terbanyak.

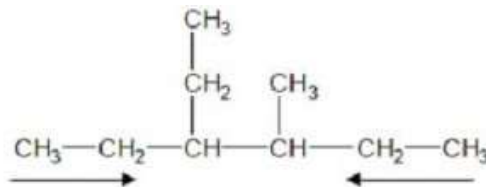


Rantai induk = 5 atom C (pentana)

Cabang versi 1 (gambar sebelah kiri) terdiri dari 2 cabang, yaitu metil dan etil, sedangkan cabang versi 2 (gambar sebelah kanan) hanya ada 1, yaitu isopropil.

Sehingga yang dipilih adalah struktur yang pertama, yaitu 3-etil-2-metilpentana.

- 2) Gugus alkil dengan jumlah atom C lebih banyak diberi nomor yang lebih kecil.



Jika penomoran dimulai dari kiri, pada atom C nomor 3 terdapat cabang etil.

Jika penomoran dimulai dari kanan, pada atom C nomor 3 terdapat cabang metil.

Sehingga yang dipilih adalah penomoran dari kiri: 3-etil-4metilpentana.

C. Sifat Fisik dan Sifat Kimia

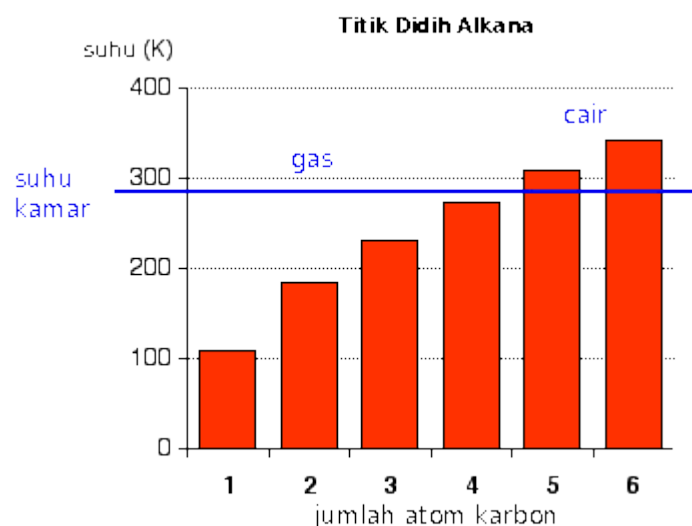
Sifat Fisik Alkana

1. Titik Didih

Perbedaan keelektronegatifan antara karbon dan hidrogen tidak terlalu besar, sehingga terdapat polaritas ikatan yang sangat tinggi. Molekul-molekul sendiri memiliki polaritas yang sangat kecil. Bahkan sebuah molekul yang simetris penuh seperti metana tidak polar sama sekali. Ini berarti bahwa satu-satunya gaya tarik antara satu molekul dengan molekul tetangganya adalah gaya dispersi Van der Waals. Gaya ini sangat kecil untuk sebuah molekul seperti metana, tapi akan meningkat apabila molekul bertambah lebih besar. Itulah sebabnya mengapa titik didih alkana semakin meningkat seiring dengan bertambahnya ukuran molekul. Semakin bercabang rantai suatu isomer, maka titik didihnya akan cenderung semakin rendah. Gaya dispersi Van der Waals lebih kecil untuk molekul-molekul yang berantai lebih pendek, dan hanya berpengaruh pada jarak yang sangat dekat antara satu molekul dengan molekul

tetangganya. Molekul dengan banyak cabang tapi berantai pendek lebih sulit berdekatan satu sama lain dibanding molekul yang sedikit memiliki cabang.

Titik didih semakin tinggi jika massa molekul relatifnya makin besar. Hal ini berarti wujudnya akan berubah pada suhu kamar dari gas ke cair kemudian padat. Lihat Tabel berikut ini:



Titik-titik didih yang ditunjukkan pada gambar di atas semuanya adalah titik didih untuk isomer-isomer "rantai lurus" dimana terdapat lebih dari satu atom karbon. Perhatikan bahwa empat alkana pertama di atas berbentuk gas pada suhu kamar. Wujud padat baru bisa terbentuk mulai dari struktur $C_{17}H_{36}$. Alkana dengan atom karbon kurang dari 17 sulit diamati dalam wujud padat karena masing-masing isomer memiliki titik lebur dan titik didih yang berbeda. Jika ada 17 atom karbon dalam alkana, maka sangat banyak isomer yang bisa terbentuk.

2. Kelarutan Senyawa Alkana

Semua alkana merupakan senyawa polar sehingga sukar larut dalam air. Alkana dalam bentuk cair merupakan pelarut yang baik untuk berbagai senyawa kovalen yang lain. Kelarutan alkana dalam air, apabila sebuah zat molekular larut dalam air, maka terjadi hal-hal berikut:

- Gaya tarik antar-molekul dalam zat menjadi hilang. Untuk alkana, gaya tarik tersebut adalah gaya dispersi Van der Waals.
- Gaya tarik antar-molekul dalam air menjadi hilang sehingga zat bisa bercampur dengan molekul-molekul air. Dalam air, gaya tarik antar-molekul yang utama adalah ikatan hidrogen.

Diperlukan energi untuk menghilangkan gaya tarik antar-molekul tersebut, meskipun jumlah energi yang diperlukan untuk menghilangkan gaya dispersi Van der Waals pada molekul seperti metana sangat kecil dan bisa diabaikan. Akan tetapi, ini tidak berlaku bagi ikatan hidrogen dalam air, dimana diperlukan banyak energi untuk memutus ikatan hidrogen. Dengan kata lain, sebuah zat akan larut jika ada cukup energi yang dilepaskan ketika ikatan-ikatan baru terbentuk antara zat dan air untuk mengganti energi yang digunakan dalam memutus gaya tarik awal. Satu-satunya gaya-tarik yang baru terbentuk antara alkana dan molekul air adalah gaya Van der Waals. Pembentukan gaya tarik ini tidak melepaskan banyak energi untuk mengganti energi yang diperlukan untuk memutus ikatan hidrogen dalam air. Olehnya itu alkana tidak larut.

Kelarutan dalam pelarut-pelarut organik

Pada kebanyakan pelarut organik, gaya tarik utama antara molekul-molekul pelarut adalah gaya Van der Waals - baik gaya dispersi maupun gaya tarik dipol-dipol. Ini berarti bahwa apabila sebuah alkana larut dalam sebuah pelarut organik, maka gaya tarik Van der Waals terputus dan diganti dengan gaya Van der Waals yang baru. Pemutusan gaya tarik yang lama dan pembentukan gaya tarik yang baru saling menghapuskan satu sama lain dari segi energi - sehingga tidak ada kendala bagi kelarutannya.

Semua alkana merupakan senyawa non-polar sehingga sukar larut dalam air. Pelarut yang baik untuk alkana adalah pelarut non polar, misalnya eter. Jika alkana bercampur dengan air, lapisan alkana berada di atas, sebab massa jenisnya lebih kecil daripada 1.

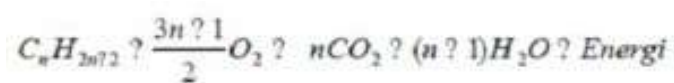
Pada suhu kamar, empat suku pertama berwujud gas, suku ke 5 hingga suku ke 16 berwujud cair, dan suku di atasnya berwujud padat. Mr yang makin meningkat menimbulkan sifat-sifat fisika yang lain berubah, misalnya wujud zat pada suhu ruangan (25°C) empat suku pertama alkana (C1-C4) berwujud gas. Suku berikutnya, yaitu C5-C17 berwujud cair, dan deret alkana yang lebih tinggi berwujud padat, seperti aspal dan lilin. Semakin banyak atom C, titik didih semakin tinggi. Untuk alkana yang berisomer (jumlah atom C sama banyak), semakin banyak cabang, titik didih semakin kecil.

Tabel 2. Beberapa sifat fisik alkana

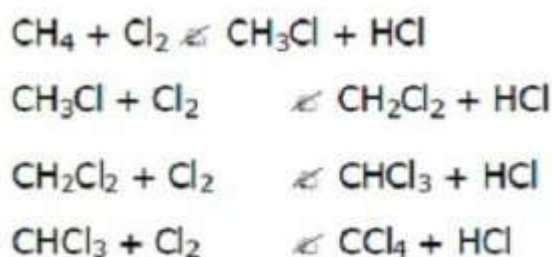
| Nama alkana | Rumus molekul | Mr | Titik leleh (°C) | Titik didih (°C) | Kerapatan (g/Cm ³) | Fase pada 25°C |
|-------------|---------------------------------|-----|------------------|------------------|--------------------------------|----------------|
| Metana | CH ₄ | 16 | -182 | -162 | 0,423 | Gas |
| Etana | C ₂ H ₆ | 30 | -183 | -89 | 0,545 | Gas |
| Propana | C ₃ H ₈ | 44 | -188 | -42 | 0,501 | Gas |
| Butana | C ₄ H ₁₀ | 58 | -138 | -0.5 | 0,573 | Gas |
| Pentana | C ₅ H ₁₂ | 72 | -130 | 36 | 0,526 | Cair |
| Heksana | C ₆ H ₁₄ | 86 | -95 | 69 | 0,655 | Cair |
| Heptana | C ₇ H ₁₆ | 100 | -91 | 99 | 0,684 | Cair |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| Heptadekana | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 22 | 302 | 0,778 | cair |
| Oktadekana | C ₁₈ H ₃₈ | 254 | 28 | 316 | 0,789 | padat |
| Nonadekana | C ₁₉ H ₄₀ | 268 | 32 | 330 | 0,789 | padat |
| Iikosana | C ₂₀ H ₄₂ | 282 | 37 | 343 | 0,789 | padat |

Sifat Kimia Alkana

1. Pada umumnya alkana sukar bereaksi dengan senyawa lainnya.
2. Formula molekulnya ialah C_nH_{2n+2}
3. Dalam oksigen berlebih, alkana dapat terbakar menghasilkan kalor, karbon dioksida dan uap air.



4. Jika alkana direaksikan dengan unsur-unsur halogen (F₂, Cl₂, Br₂, I₂), atom -atom H pada alkana akan digantikan oleh atom-atom halogen.



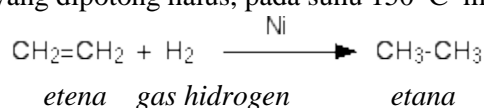
5. Senyawa alkana relatif tidak reaktif dibandingkan dengan senyawa organik yang memiliki gugus fungsional. Hal ini dikarenakan adanya ikatan tunggal atau kuatnya ikatan C – C dan C – H. Tetapi senyawa alkana dapat mengalami reaksi pembakaran, reaksi substitusi, dan reaksi eliminasi.
6. Menghasilkan sedikit jelaga apabila terbakar. (kerana peratus karbon dalam molekul kurang)

D. Reaksi Pembuatan

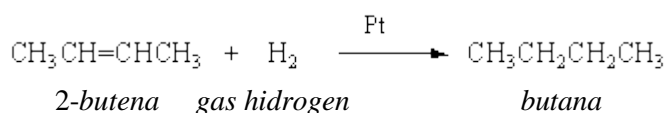
A. Adisi terhadap Alkena

Hydrogenasi Alkena

Adisi hidrogen (hidrogenasi) terhadap alkena akan memutuskan ikatan rangkap karena adanya ikatan baru dengan dua atom hidrogen. Sebagai contoh, etena bereaksi dengan etana dengan bantuan katalis logam Ni yang dipotong halus, pada suhu 150⁰C menjadi etana.



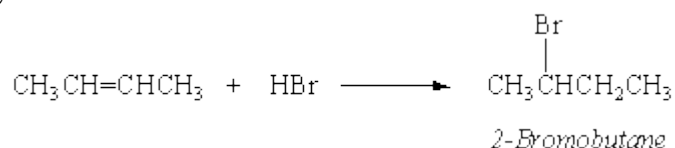
Selain Ni, logam Pt juga dapat digunakan sebagai katalisator reaksi hidrogenasi alkena menjadi alkana.



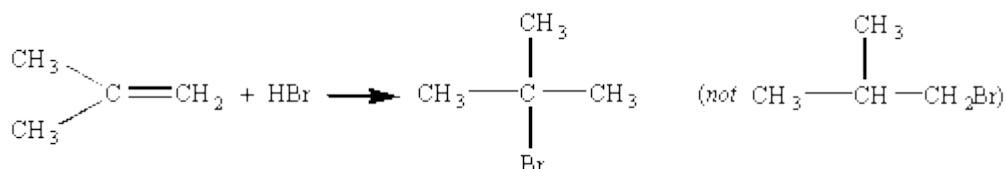
Reaksi hidrogenasi dapat terjadi karena ikatan π pada gugus alkena memiliki tingkat energi lebih tinggi sehingga kestabilannya kurang dibandingkan ikatan σ . Ikatan π tersebut terputus dan elektronnya digunakan untuk membentuk ikatan σ yang baru dengan atom hidrogen.

Reaksi adisi lain

Serupa dengan reaksi hidrogenasi, alkana juga dapat disintesis dengan reaksi adisi dengan senyawa selain hidrogen. Perbedaannya adalah alkana yang memiliki substituen lain pada rantai karbonnya. Dengan kata lain, reaksi adisi dengan senyawa di luar gas hidrogen akan menghasilkan senyawa turunan alkana.



Secara sekilas, saat molekul asimetris seperti HBr teradisi terhadap suatu ikatan ganda C=C yang juga tak simetris, terdapat dua kemungkinan produk yang terjadi. Tetapi pada kenyataannya hanya 1 jenis produk yang selalu terbentuk.



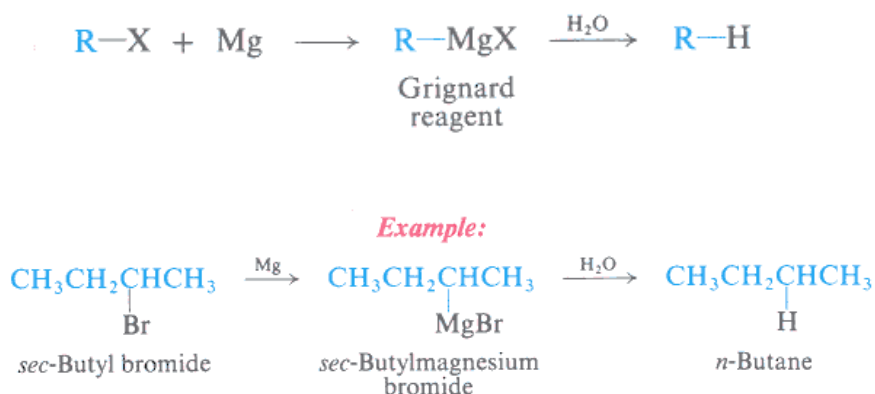
Tahun 1870, Valdimir Markovnikov merumuskan aturan yang dapat memprediksi produk yang dihasilkan, dikenal dengan **Aturan Markovnikov** yang menyatakan bahwa **atom hidrogen akan berikatan dengan atom C dengan jumlah H lebih banyak saat HX ditambahkan terhadap alkena**.

B. Hidrolisis suatu pereaksi Grignard

Pereaksi Grignard didapat saat suatu alkil halida R-X direaksikan dengan logam magnesium membentuk **alkilmagnesium halida R-MgX**. Pereaksi Grignard ini dapat terhidrolisis menjadi suatu alkana (R-H).

Sintesis alkana dengan cara hidrolisis grignard dalam 2 tahap:

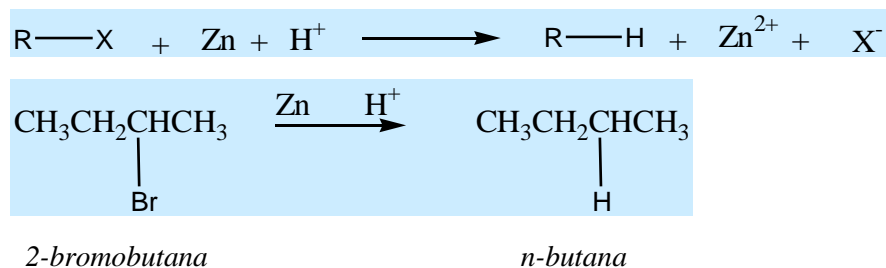
- pembentukan reaktan Grignard dan
- hidrolisis reaktan Grignard.



C. Reduksi alkil halida

Reaksi antara alkil halida, suatu logam yang mudah teroksidasi (misalnya Zn) dan asam dapat mereduksi alkil halida R-X menjadi suatu alkana R-H.

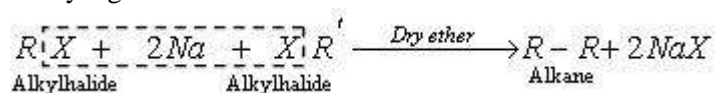
Contoh reaksi



Ket: ion Zn^{2+} dan X tidak dituliskan

D. Reaksi Wurtz

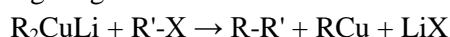
Yaitu reaksi di mana 2 molekul alkil halida direaksikan dengan natrium untuk membentuk ikatan karbon-karbon yang baru.



Halida yang biasa terlibat dalam reaksi ini adalah Br atau I. Reaksi Wurtz menghasilkan alkana yang simetris. Pada praktiknya, bias juga dilakukan reaksi dengan dua jenis alkil halida yang berbeda, tetapi hasil yang didapatkan tidak murni dan relatif sulit untuk dipisahkan karena titik didihnya tidak jauh berbeda.

E. Reaksi Corey-House

Reaksi Corey-House (Corey-Posner, Whitesides-House synthesis) adalah reaksi organik yang melibatkan reaksi antara lithium dialkil kuprat dengan suatu alkil halida untuk menghasilkan suatu alkana yang baru, tembaga organik dan lithium halida. Persamaan reaksinya adalah:



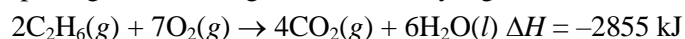
Reaksi Corey-House ini terdiri dari tiga tahapan tahapan, yaitu:

- Alkil halida direaksikan dengan logam lithium dalam eter, hasilnya berupa alkil lithium R-Li
- Alkil lithium direaksikan dengan tembaga iodide (CuI), hasilnya adalah lithium dialkil kuprat R_2LiCu . Disebut juga pereaksi Gilman,
- R_2LiCu bereaksi kembali dengan alkil halida, menghasilkan suatu alkana, tembaga organik dan lithium halida

Reaksi-Reaksi Alkana

1. Oksidasi

Alkana mengalami reaksi pembakaran (reaksi dengan oksigen/oksidasi) di udara. Hal ini membuat alkana dapat digunakan sebagai bahan bakar yang baik.



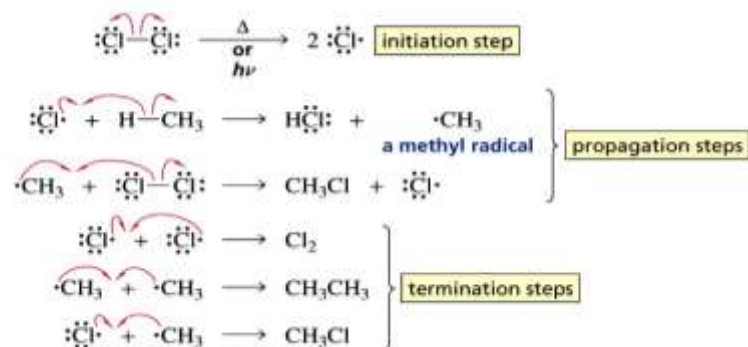
Pembakaran sempurna dari alkana akan menghasilkan karbon dioksida dan uap air, sementara ketika pembakaran tidak sempurna terjadi, produknya berupa campuran dari karbon monoksida, karbon (jelaga) dan air selain sebagian berupa karbom dioksida.

Karbon dioksida berkontribusi pada *global warming* sementara karbon monoksida bersifat toksik: hemoglobin lebih mengikat CO daripada gas O_2 sehingga menyebabkan kekurangan oksigen hingga meninggal.

2. Substitusi

Yaitu reaksi penggantian suatu gugus yang terikat pada suatu atom karbon dengan gugus lain atau atom lain. Contohnya yaitu reaksi halogenasi, nitrasi dan sulfonasi. Reaksi substitusi ini melibatkan radikal bebas, yaitu spesi poliatomik yang memiliki sebuah electron bebas tak berpasangan.

Mekanisme reaksinya dapat dijelaskan sebagai berikut:



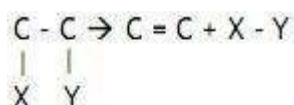
Pada tahap inisiasi, ikatan pada Cl_2 terputus, electron dalam ikatan terbagi rata antar molekul menyebabkan terbentuknya radikal Cl. Pada tahap propagasi, radikal ini bereaksi dengan

metana membentuk asam klorida dan radikal baru yaitu radikal metil, kemudian radikal metil ini menumbuk molekul Cl_2 lain membentuk metil klorida dan radikal Cl lain. Tahap terminasi adalah saat radikal-radikal bertumbukan satu sama lain membentuk senyawa yang stabil. 2 radikal Cl membentuk molekul Cl_2 , 2 molekul metil radikal membentuk etana, dan tumbukan antara radikal metil dan radikal Cl membentuk metil klorida.

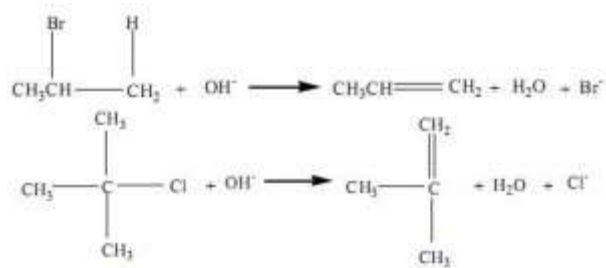
3. Eliminasi

Reaksi eliminasi dapat dikatakan merupakan kebalikan dari reaksi adisi. Dalam suatu reaksi eliminasi, terdapat pemutusan ikatan dengan gugus tertentu yang terikat pada senyawa karbon. Elektron yang masih ada pada karbon yang bersangkutan digunakan untuk membentuk ikatan rangkap.

Mekanismenya :



Bila suatu alkil halida diolah dengan suatu basa kuat, dapat terjadi suatu reaksi eliminasi. Dalam reaksi ini sebuah molekul kehilangan atom-atom atau ion-ion dari struktur-strukturnya. Produk organik suatu reaksi eliminasi suatu alkil halida adalah suatu alkena. Dalam suatu tipe reaksi eliminasi ini, unsur H dan X keluar dari dalam alkil halida; oleh karena itu reaksi ini disebut reaksi dehidrohalogenasi. (awalan de- berarti “minus” atau “hilangnya”).



Beberapa reaksi eliminasi adalah:

- Reaksi dehidrogenasi (pelepasan Hidrogen)
- Reaksi dehidrasi (pelepasan air)
- Reaksi dehidrohalogenasi

E. Kegunaan Alkana

Sumber alkana yang terbanyak adalah minyak bumi dan gas alam. Alkana diperoleh dari minyak bumi dengan cara destilasi bertingkat. Alkana merupakan senyawa hidrokarbon jenuh disebut paraffin yang mempunyai arti daya gabung kecil. Rantai karbon pada alkana dapat lurus, bercabang, dan alisiklik. Minyak bumi mengandung alkana mulai dari rantai pendek sampai rantai panjang, sedangkan gas alam mengandung alkana rantai pendek. Kegunaan alkana dalam kehidupan sehari-hari antara lain:

- Bahan bakar, misalnya elpiji atau *liquefied petroleum gas* (LPG), kerosin, bensin, dan solar. Fraksi terpenting dari penyulingan bertingkat minyak bumi adalah bensin. Bensin merupakan bahan bakar transportasi yang masih memegang peranan penting sampai saat ini. Bensin mengandung lebih dari 500 jenis hidrokarbon yang memiliki rantai C5-C10. Kadarnya bervariasi tergantung komposisi minyak mentah dan kualitas yang diinginkan. Bensin yang didapat dari hasil penyulingan minyak bumi menimbulkan banyak ketukan (*knocking*). Ketukan diakibatkan adanya “*self ignition*”, yaitu pembakaran terjadi terlalu

cepat sebelum piston berada pada posisi yang tepat. Makin banyak ketukan, makin berkurang efisiensi penggunaan bahan bakar dan dapat merusak mesin. Oleh karena bensin hanya terbakar dalam fase uap, maka bensin harus diuapkan dalam karburator sebelum dibakar dalam silinder mesin kendaraan. Pembakaran bensin yang diinginkan adalah yang menghasilkan dorongan yang mulus terhadap penurunan piston. Hal ini tergantung dari ketepatan waktu pembakaran agar jumlah energi yang ditransfer ke piston menjadi maksimum. Ketepatan waktu pembakaran tergantung dari jenis rantai hidrokarbon yang selanjutnya akan menentukan kualitas bensin.

2. Pelarut, berbagai jenis hidrokarbon, seperti petroleum eter atau nafta, digunakan sebagai pelarut dalam industri dan pencucian kering (*dry cleaning*).



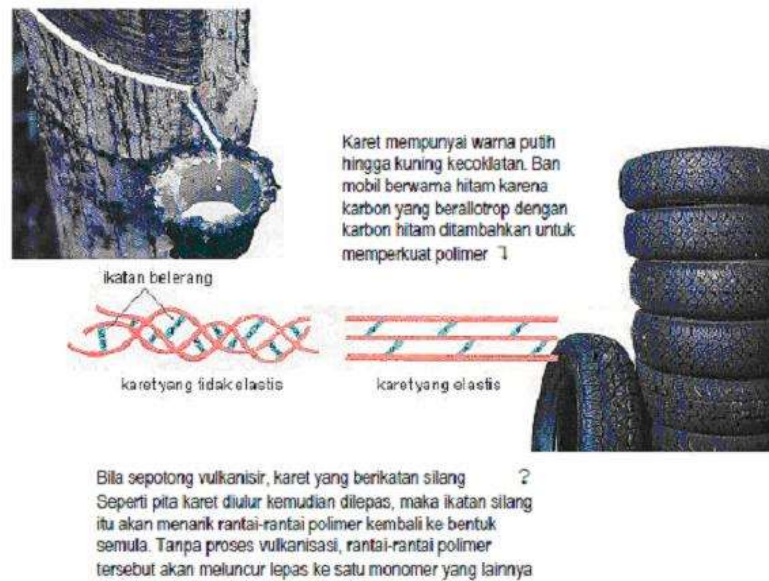
Petroleum eter, juga dikenal sebagai bensin, VM & P Nafta, Petroleum Naphtha, Naphtha ASTM, Petroleum Spirits, X4 atau Ligroin, adalah sekelompok berbagai volatile, mudah terbakar, cairan campuran hidrokarbon yang digunakan terutama sebagai pelarut nonpolar. Kimia, bukan merupakan eter seperti dietil eter, namun hidrokarbon ringan.

Petroleum eter diperoleh dari minyak kilang sebagai bagian dari distilat yang merupakan penengah antara nafta ringan dan minyak tanah berat. Memiliki berat jenis antara 0,6 dan 0,8 tergantung pada komposisinya. Fraksi-fraksi distilasi berikut petroleum eter biasanya tersedia: 30 sampai 40 ° C, 40 hingga 60 ° C, 60 sampai 80 ° C, 80 sampai 100 ° C, 80 sampai 120 ° C dan kadang-kadang 100 sampai 120 ° C. 60 sampai 80 ° C fraksi sering digunakan sebagai pengganti heksana. Eter minyak bumi banyak digunakan oleh perusahaan farmasi dan dalam proses manufaktur. Petroleum eter sebagian besar terdiri dari pentana, dan kadang-kadang digunakan sebagai pengganti pentana karena biaya yang lebih rendah.

3. Pelumas, merupakan alkana suhu tinggi (jumlah atom karbon tiap molekulnya cukup besar, misalnya $C_{18}H_{38}$)
4. Bahan baku untuk senyawa organik lain. Minyak bumi dan gas alam merupakan bahan baku utama untuk sintesis berbagai senyawa organik seperti alkohol, asam cuka, dan lain-lain
5. Bahan baku industri. Berbagai produk industri seperti plastik, detergen, karet sintesis, minyak rambut, dan obat gosok dibuat dari minyak bumi atau gas alam.
 - a. Elastomer (karet)

Proses lain yang sering terjadi pada gabungan reaksi dengan reaksi adisi atau reaksi kondensasi merupakan gabungan/ikatan bersama dari banyak rantai polimer. Hal ini disebut ikatan silang, dan ikatan silang ini memberikan kekuatan tambahan terhadap polimer. Pada tahun 1844, Charles Goodyear telah menemukan bahwa lateks dari pohon karet yang dipanaskan dengan belerang dapat membentuk ikatan silang antara rantai-rantai hidrokarbon di dalam lateks cair. Karet padat yang dibentuk dapat digunakan pada ban dan bola-bola karet. Proses ini disebut **vulkanisasi**, untuk menghormati dewa Romawi yang bernama Vulkan. Karet alam merupakan polimer

adisi alam yang paling penting. Karet disadap dari pohon karet dalam bentuk suspensi di dalam air yang disebut lateks. Karet alam adalah polimer isoprena.



Gambar. Karet alam dan karet sintetis.

Lateks atau karet alam yang dihasilkan dari pohon karet bersifat lunak/lembek dan lengket bila dipanaskan. Kekuatan rantai dalam elastomer (karet) terbatas, akibat adanya struktur jaringan, tetapi energi kohesi harus rendah untuk memungkinkan peregangan. Contoh elastomer yang banyak digunakan adalah poli (vinil klorida), polimer stirena-butadiena-stirena (SBS) merupakan jenis termoplastik elastomer.

Saat perang dunia II, persediaan karet alam berkurang, industri polimer tumbuh dengan cepat karena ahli kimia telah meneliti untuk pengganti karet. Beberapa pengganti yang berhasil dikembangkan adalah neoprena yang kini digunakan untuk membuat selang/pipa air untuk pompa gas, dan karet stirena – butadiena (SBR /styrene – butadiene rubber), yang digunakan bersama dengan karet alam untuk membuat ban-ban mobil. Meskipun pengganti – pengganti karet sintesis ini mempunyai banyak sifatsifat yang diinginkan, namun tidak ada satu pengganti karet sintesis ini yang mempunyai semua sifat-sifat dari karet alam yang diinginkan.



Gambar. Permen karet mengandung karet stirena-butadiena sintesis

b. Detergen

Detergen berasal dari bahasa latin detergere yang berarti untuk membersihkan. Detergen adalah zat yang membersihkan, jadi secara teknis sabun adalah detergen. Sabun dan detergen akan dibahas sebagai dua jenis pembersih yang berbeda. Sabun terbuat dari minyak binatang sedangkan detergen terbuat dari zat kimia yang berasal dari petroleum, tetapi keduanya membersihkan dengan cara yang sama.

Molekul-molekul sabun dan detergen dapat membersihkan. Hal ini karena sebagian molekul tersebut tertarik ke air dan sebagian lain tertarik ke minyak. Kotoran biasanya bervampur dengan minyak. Minyak dan air biasanya tidak bercampur, tetapi molekul-molekul sabun dan detergen dapat mengikat minyak dan air. Air bekas cucian kemudian menghanyutkan molekul-molekul yang terikat.

Modul Kimia Organik

Bab 2: Alkena dan Alkuna

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa alkena dan alkuna

A. Pengantar

Alkena termasuk golongan hidrokarbon alifatik tidak jenuh yang cukup reaktif. Istilah tidak jenuh dalam hal ini menunjukkan bahwa kandungan atom hydrogen di dalamnya kurang dari jumlah yang seharusnya, bila dikaitkan dengan jumlah atom karbonnya.

Alkena mempunyai gugus fungsi yang berupa ikatan rangkap karbon-karbon ($C=C$). Gugus fungsi inilah yang memberikan ciri khas pada reaksi-reaksi golongan alkena. Pada dasarnya reaksi-reaksi yang terjadi pada golongan alkena dibedakan menjadi dua jenis, yaitu :

1. Reaksi yang terjadi pada ikatan rangkap.
2. Reaksi-reaksi yang terjadi pada posisi di luar ikatan rangkap.

B. Struktur Alkena

Alkena mempunyai gugus fungsi yang berupa ikatan rangkap karbon-karbon ($C=C$). Gugus fungsi inilah yang memberikan ciri khas pada reaksi-reaksi golongan alkena. Rumus umum alkena adalah C_nH_{2n} . Etena (C_2H_4) dan propena (C_3H_6) adalah dua suku pertama dalam deret alkena.

Berdasarkan model tolakan pasangan elektron valensi pada ikatan rangkap karbon-karbon dapat diprediksi bahwa sudut ikatan setiap atom karbon yang berikatan rangkap sebesar 120° , meskipun dalam kenyataannya tidak selalu tepat. Misal sudut ikatan H-C-C dalam etena sebesar $121,7^\circ$ sedangkan sudut ikatan C-C-C dalam propena $124,7^\circ$ besarnya penyimpangan sudut ikatan ini dipengaruhi oleh besarnya gugus yang diikat oleh atom karbon yang berikatan rangkap. Semakin besar gugus yang diikat maka penyimpangan sudutnya juga semakin besar.

1. Tumpang tindih orbital pada ikatan rangkap karbon-karbon

Ikatan rangkap karbon-karbon terdiri dari sebuah ikatan sigma dan sebuah ikatan pi. Setiap atom karbon yang berikatan rangkap menggunakan tiga orbital hibrida sp^2 untuk membentuk ikatan sigma dengan tiga atom lain. Ketiga orbital hibrida sp^2 tersebut terletak dalam satu bidang dan membentuk sudut 120° . orbital atom 2p yang tidak terhibridisasi pada masing-masing atom karbon tegak lurus pada bidang yang dibentuk oleh ketiga orbital sp^2 . Jika kedua orbital atom 2p yang tidak berhibridisasi tersebut parallel, maka dapat terjadi tumpang tindih sehingga terbentuk ikatan pi pada ikatan rangkap karbon-karbon.

2. Isomeri cis-trans dalam alkena

Ciri isomer cis trans adalah rumus molekul dan tatanan terikatnya atom-atom sama, tetapi berbeda dalam penataan atom/gugus dalam ruang. Jika setiap atom karbon yang dihubungkan oleh ikatan rangkap mengikat dua gugus berlainan, maka terjadi isomer cis-trans. Contohnya pada senyawa 2-butena terdapat isomer cis dan isomer trans. Pada cis-2-butena, kedudukan kedua gugus metil terletak pada satu sisi terhadap ikatan rangkap, dan dua hydrogen pada sisi yang lain. Pada trans-2-butena kedua gugus metil terletak pada sisi yang berlawanan.

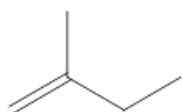
Isomer-isomer trans pada senyawa alkena lebih stabil daripada isomer cis. Pada isomer trans kedua gugus alkil yang terikat pada atom-atom karbon yang berikatan rangkap letaknya bersebrangan, akibatnya pada isomer trans tolakan antara gugus yang meruah (*bulky*) lebih kecil karena letaknya berjauhan. Hal ini sebaliknya terjadi pada isomer-cis.

C. Tata Nama Alkena

Sistem IUPAC

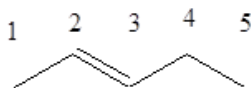
Pemberian nama alkena dengan sistem IUPAC dilakukan dengan mengganti akhiran -ana pada nama alkane yang terkait dengan akhiran -ena. Contohnya $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ diberi nama etena dan $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ diberi nama propena. Pada suku-suku alkena yang lebih tinggi, yang mempunyai isomer-isomer yang berbeda posisi ikatan rangkapnya, pemberian namanya menggunakan sistem penomoran. Rantai atom karbon terpanjang yang mengandung ikatan rangkap diberi nomor sedemikian rupa sehingga atom-atom yang berikatan rangkap memperoleh nomor serendah mungkin. Posisi ikatan rangkap ditunjukkan oleh nomor atom karbon berikatan rangkap yang lebih rendah. Untuk alkena-alkena bercabang diberi nama dengan ketentuan seperti pada pemberian nama alkana bercabang. Ketentuannya adalah sebagai berikut:

1. Pilih rantai terpanjang yang mengandung ikatan tak jenuh sebagai rantai induk.



butena, bukan propena

2. Nomorilah atom C dari ujung yang terdekat dg lokasi ikatan tak jenuh.



2-pentena, bukan 3-pentena

3. Bila terdapat lebih dari satu ikatan tak jenuh, berilah akhiran yang sesuai dan nomor terkecil.
4. Jika terdapat ikatan rangkap dan ikatan ganda tiga bersama-sama, berilah prioritas pada ikatan rangkap untuk mendapat nomor terkecil.
5. Jika terdapat lebih dari dua ikatan ganda digunakan awalan tri, tetra, penta atau poli didepan -ena

Nama trivial

Nama umum disebut juga dengan nama trivial diawali dengan gugus alkilnya diakhiri dengan -ena. Nama umum biasanya digunakan untuk alkena suhu rendah. Contoh:

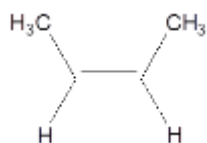
| | | | |
|------------|----------------------------------|------------------------------------|--|
| | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CH}_2$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CC}=\text{CH}_2 \end{array}$ |
| Nama IUPAC | : etena | propena | 2-metilpropena |
| Nama Umum | : etilena | propilena | isobutilena |

D. Cara Menunjukkan Konfigurasi Alkena

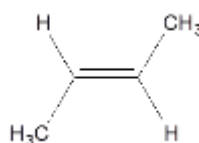
Sistem Cis-Trans

Alkena yang memiliki struktur tertentu memperlihatkan fenomena isomeri yang memiliki ciri yang berbeda di antara isomer yang satu dengan isomer yang lainnya dalam hal tatanan atom-atomnya dalam sistem ruang. Isomeri semacam ini termasuk tipe stereoisomeri (isomeri ruang). Tetapi dalam isomeri alkena tersebut hubungan antara isomer yang satu dengan isomer yang lainnya bukan merupakan bayangan cerminnya, sehingga disebut diastereomer. Nama khusus yang diberikan dalam isomeri tersebut adalah isomeri geometrik. Karena nama masing-masing isomer dibedakan dengan memberi awalan cis dan trans, maka isomeri geometrik disebut juga isomeri cis-trans.

Sistem cis-trans adalah cara yang paling umum digunakan untuk menunjukkan konfigurasi alkena. Dengan sistem ini tidak lagi dijumpai keraguan isomer manakah yang diberi nama cis-2-butena dan manakah trans-3-heksena.

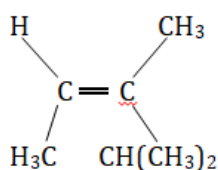


cis-2-butena
titik leleh -139°C
titik didih 4°C



trans-2-butena
titik leleh -106°C
titik didih 1°C

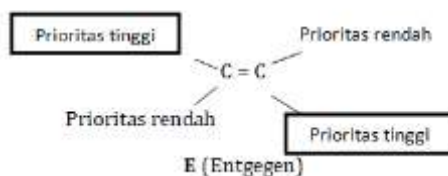
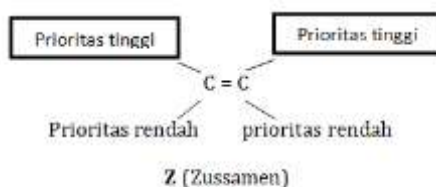
Untuk alkena yang lebih kompleks, orientasi atom-atom pada rantai utama (rantai terpanjang yang memiliki ikatan rangkap) menentukan apakah alkena tersebut termasuk cis atau trans. Pada contoh di bawah ini, atom-atom karbon rantai utama nomor 1 dan 4 terletak pada sisi yang sama terhadap ikatan rangkap, sehingga diberi nama cis.



cis - 3,4 - dimetil - 2 - pentena

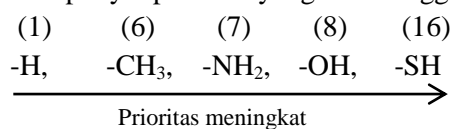
Sistem E-Z

Sistem E-Z menggunakan seperangkat aturan untuk menetapkan prioritas gugus-gugus yang terikat pada atom-atom karbon ikatan rangkap. Dengan menggunakan aturan ini, dapat ditentukan yang manakah dari masing-masing gugus pada setiap karbon ikatan rangkap yang memiliki prioritas yang lebih tinggi. Jika gugus-gugus yang memiliki prioritas lebih tinggi terletak pada sisi yang sama terhadap ikatan rangkap, maka di depan nama tersebut diberi huruf Z (singkatan dari nama Zussamen, yang berarti bersama). Jika gugus-gugus yang memiliki prioritas lebih tinggi terletak pada sisi yang berlawanan terhadap ikatan rangkap, maka diberi huruf E (singkatan dari kata Entgegen, yang berarti berlawanan). Secara sederhana, ketentuan tersebut dapat dinyatakan sebagai berikut.



Aturan Penentuan Prioritas.

1. Setiap atom yang berikatan langsung dengan atom-atom karbon ikatan rangkap ditentukan prioritasnya berdasarkan nomor atomnya dengan ketentuan bahwa nomor atom yang lebih tinggi mempunyai prioritas yang lebih tinggi pula. Contoh :



2. Jika prioritas tidak dapat ditentukan berdasarkan perbedaan nomor atom (karena atom-atom yang diikat oleh atom-atom C ikatan rangkap sama), maka yang digunakan sebagai dasar adalah atom yang terikat berikutnya sampai diperoleh perbedaan prioritas. Dalam contoh berikut ditunjukkan nomor atom dari atom yang dijadikan dasar penentuan prioritas.



3. Dalam hal terdapat ikatan rangkap, maka atom-atom yang berikatan rangkap tersebut dianggap mengikat dua atom sejenis dengan ikatan tunggal. Dengan kata lain, atom-atom yang berikatan rangkap diduakalikan.

E. Reaksi-Reaksi Pada Alkena

1. Reaksi adisi

Reaksi adisi merupakan karakteristik dari hidrokarbon tak jenuh, seperti alkena. Pada reaksi adisi alkena, 2 atom/gugus atom ditambahkan pada ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ sehingga diperoleh ikatan tunggal $\text{C}-\text{C}$.

a. Reaksi Alkena dengan Halogen (halogenasi)

Kereaktifan alkena terhadap halogen menurun seiring dengan penambahan nomor atom halogen.

Reaksi antara etena dan klorin menghasilkan 1,2-dikloroetana yang merupakan bahan baku plastik PVC

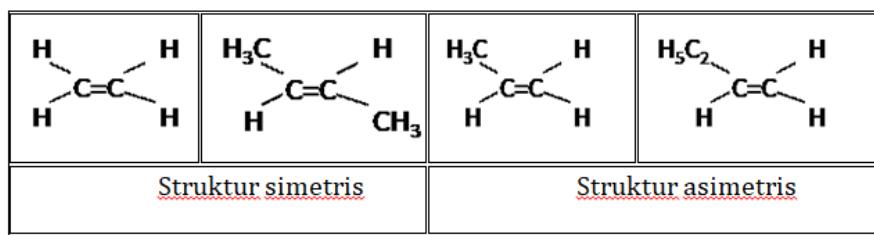


Reaksi antara etena dan bromin menghasilkan 1,2-dibromoetana yang digunakan dengan senyawa Pb sebagai zat aditif bahan bakar kendaraan

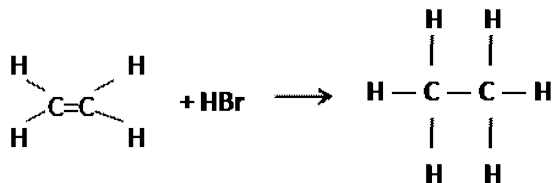


b. Reaksi alkena dengan hidrogen halida (hidrohalogenasi)

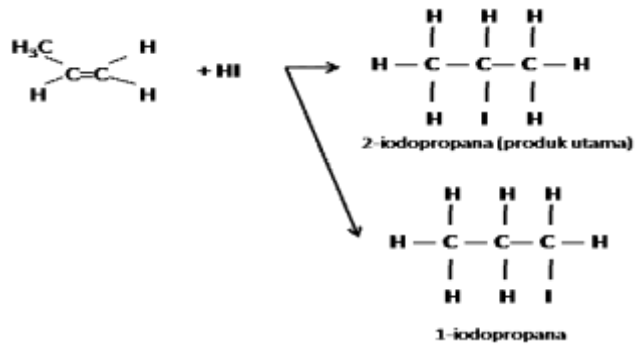
Alkena bereaksi cepat dengan hidrogen halida membentuk haloalkana pada suhu ruang. Reaksi ini dipengaruhi oleh struktur alkena, apakah simetris atau asimetris.



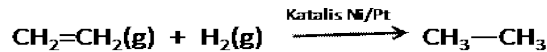
c. Reaksi alkena simetris dan hidrogen halida menghasilkan satu haloalkana.



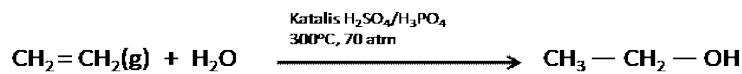
d. Reaksi alkena asimetris dan hidrogen halida menghasilkan 2 haloalkana. Produk utama diramalkan menggunakan aturan Markovnikov.



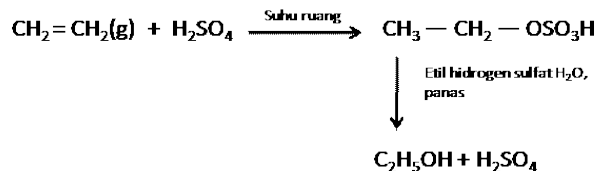
e. Reaksi alkena dengan hidrogen (hidrogenasi)



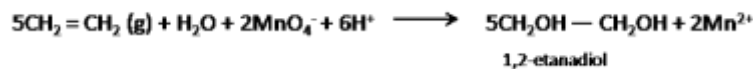
f. Reaksi alkena dengan air (hidrasi)



g. Reaksi alkena dengan asam sulfat (H₂SO₄)

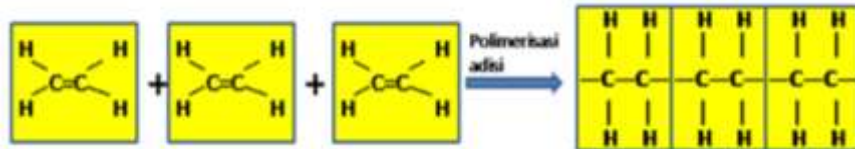


h. Reaksi alkena KMnO₄ dalam suasana asam



2. Polimerisasi pada Alkena

Polimerisasi adisi pada alkena melibatkan penggabungan banyak molekul alkena (monomer-monomer) membentuk molekul yang sangat besar yang disebut polimer. Contoh:



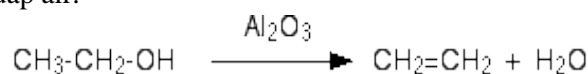
3. Oksidasi alkena



F. Pembuatan Alkena

Dehidrasi Alkohol

Proses dehidrasi alkohol menggunakan aluminium oksida sebagai katalis. Contoh proses dehidrasi alkohol menggunakan aluminium oksida yaitu Dehidrasi etanol menjadi etena. Cara ini merupakan sebuah cara sederhana untuk membuat alkena berwujud gas seperti etena. Jika uap etanol dilewatkan pada bubuk aluminium oksida yang dipanaskan, maka etanol akan terurai membentuk etena dan uap air.



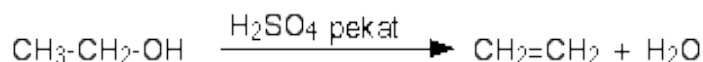
Proses Dehidrasi alkohol menggunakan sebuah katalis asam

Katalis asam yang biasa digunakan adalah asam sulfat pekat atau asam fosfat(V) pekat, H₃PO₄. Asam sulfat pekat akan menimbulkan banyak reaksi sampingan. Katalis ini tidak hanya

bersifat asam, tetapi juga merupakan agen pengoksidasi kuat. Katalis ini mengoksidasi beberapa alkohol menjadi karbon dioksida dan disaat yang sama tereduksi dengan sendirinya menjadi sulfur oksida. Kedua gas ini (karbon dioksida dan sulfur oksida) harus dikeluarkan dari alkena. Katalis ini juga bereaksi dengan alkohol menghasilkan banyak karbon. Contoh dehidrasi alkohol menggunakan katalis asam yaitu:

1. Dehidrasi etanol menjadi etena

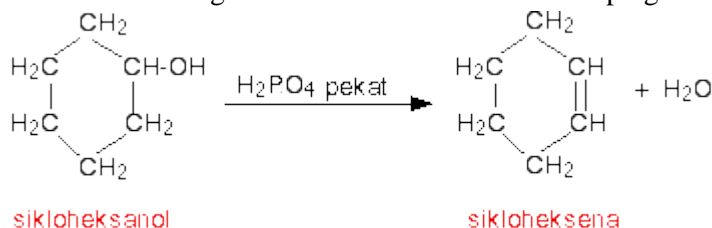
Etanol dipanaskan bersama dengan asam sulfat pekat berlebih pada suhu 170°C. Gas-gas yang dihasilkan dilewatkan ke dalam larutan natrium hidroksida untuk menghilangkan karbondioksida dan sulfur dioksida yang dihasilkan dari reaksi-reaksi sampingan, Etena terkumpul di atas air.



Asam sulfat pekat merupakan sebuah katalis. Olehnya itu biasa dituliskan di atas tanda panah bukan di sebelah kanan atau kiri persamaan reaksi.

2. Dehidrasi sikloheksanol menjadi sikloheksana

Proses dehidrasi ini merupakan sebuah proses pemisahan yang umum digunakan untuk mengilustrasikan pembentukan dan pemurnian sebuah produk cair. Dengan adanya fakta bahwa atom-atom karbon tergabung dalam sebuah struktur cincin, tidak akan ada perbedaan yang terbentuk bagaimanapun karakteristik kimia reaksi yang terjadi. Sikloheksanol dipanaskan dengan asam fosfat(V) pekat dan sikloheksana cair disaring dan bisa dikumpulkan dan dimurnikan. Asam fosfat(V) cenderung digunakan menggantikan asam sulfat karena lebih aman dan menghasilkan lebih sedikit reaksi sampingan.



3. Dehidrohalogenasi alkil halida

Dengan larutan KOH dalam alkohol alkil halida mengalami pelepasan asam halogen (dehidrohalogenasi)

Cara pembuatan ini tidak mengalami arti penting dalam pembuatan alkena suku rendah. Karena dengan cara dehidrasi alkohol dapat diperoleh alkena suku rendah dengan hasil yang lebih baik.



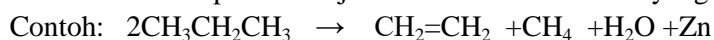
4. Dehidrohalogenasi dihalida visinal

Alkena dapat diperoleh dengan cara dehalogenasi senyawa dihalida visinal sebagai dehalogenator digunakan logam seng dalam metanol.

5. Penggertakan (cracking) hidrokarbon dalam minyak bumi

dalam minyak bumi terkandung sejumlah hidrokarbon yang sebagian diantaranya bila mengalami penggertakan dapat menghasilkan alkena.

Penggertakan adalah pemanasan suatu molekul pada suhu tinggi yang mengakibatkan molekul tersebut pecah menjadi molekul-molekul lain yang lebih kecil.



G. Kegunaan

1. Etena

Etena adalah bahan baku pembuatan polietena dan senyawa organik intermediet (produk antara) seperti kloroetena (vinil klorida) dan stirena.

2. Propena

Propena digunakan untuk membuat polipropena, suatu polimer untuk membuat sintesis materi pengepakan dan peralatan masak.

3. Butadiena

Butadiena adalah salah satu alkadiena yang melalui reaksi polimerisasi akan membentuk polibutadiena (karet sintesis). Polibutadiena murni bersifat lengket dan lemah sehingga digunakan sebagai komponen adhesif dan semen. Agar lebih kuat dan elastis polibutadiena dipanaskan dengan belerang melalui proses vulkanisir. Rantai –rantai polibutadiena akan bergabung melalui rantai belerang. Setelah itu, zat kimia seperti karbon dan pigmen ditambahkan untuk memperoleh karakteristik yang diinginkan.

Modul Kimia Organik

Bab 3: Alkohol dan Eter

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa alkohol dan eter

A. Pengertian Alkohol

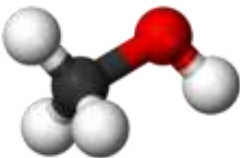
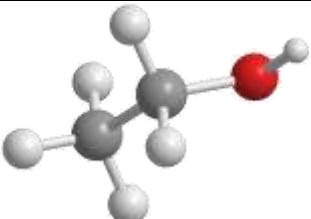


Senyawa alkohol atau alkanol dapat dikatakan senyawa alkana yang satu atom H-nya diganti dengan gugus -OH (hidroksil). Sehingga seperti terlihat pada table, rumus umum senyawa alkohol adalah R-OH dimana R adalah gugus alkil. Untuk itu rumus umum golongan senyawa alkohol juga dapat ditulis $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-OH}$

Gugus alkil dan rumus molekul alkoholnya

| Untuk Nilai “ n “ | R | Rumus Molekul Alkohol |
|-------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1 | CH_3 | $\text{CH}_3\text{-OH}$ |
| 2 | C_2H_5 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ |
| 3 | C_3H_7 | $\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$ |

B. Struktur Kimia Alkohol

Secara umum, alkohol memiliki struktur kimia R-OH

| | | |
|---|--|----------|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |  | Metanol |
| $\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ |  | Etanol |
| $\begin{array}{ccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}-\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \end{array}$ |  | Propanol |
| $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ |  | Butanol |
| Dan seterusnya | | |

C. Tata Nama Alkohol

Ada dua cara menamai alkohol yaitu berdasarkan nama trivia dan nama IUPAC. Nama trivia biasanya dibentuk dengan mengambil nama gugus alkil, lalu menambahkan kata alkohol. Contohnya, "metil alkohol" atau "etil alkohol". Nama IUPAC dibentuk dengan mengambil nama rantai alkananya, menghapus "a" terakhir, dan menambah ol. Contohnya, "metanol" dan "etanol". Pada senyawa yang lebih kompleks, misalnya golongan steroid, maka gugus -OH diberi nama hidroksi. Contoh: "3-hidroksi..."

Alkohol (R-OH) dinamakan dengan menghilangkan huruf paling akhir "a" dari alkana dan dipasangkan dengan akhiran "-ol" dengan imbuhan angka yang mengindikasikan posisi ikatan gugus alkohol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dinamakan 1-propanol. (Metanol dan etanol tidak memerlukan imbuhan angka karena tidak ada ambiguitas dalam strukturnya). Akhiran -diol, -triol, -tetraol, dll. digunakan jika gugus alkohol dalam suatu senyawa lebih dari satu: Etilena glikol $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ dinamakan 1,2-etanadiol.

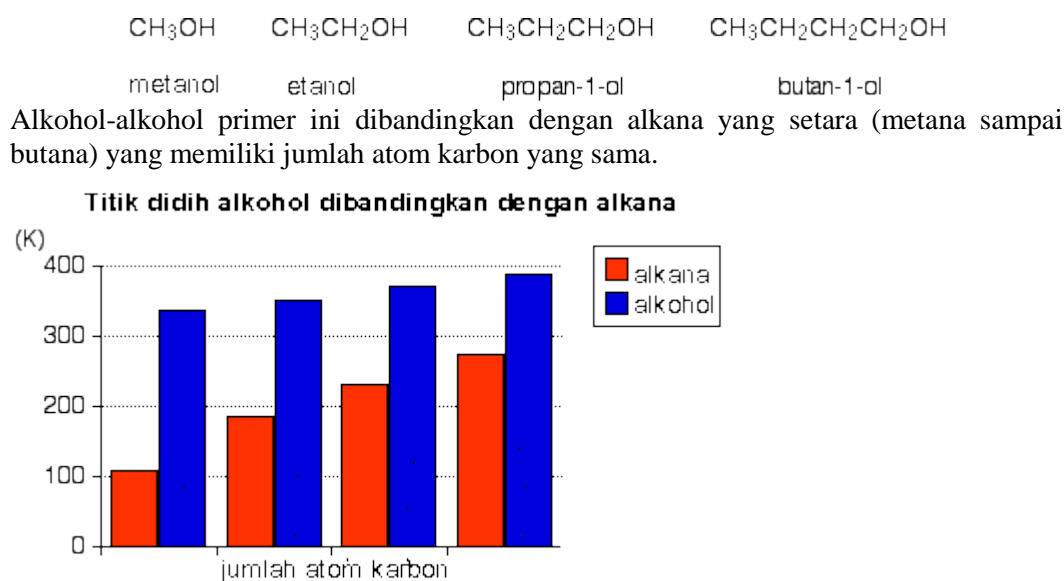
Jika terdapat gugus fungsi lain yang memiliki prioritas lebih tinggi, maka awalan "hidroksi" digunakan untuk mengindikasikan gugus fungsi alkohol: $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ dinamakan asam2-hidroksi propanoat.

D. Sifat Fisik dan Sifat kimia

1. Sifat Fisik dan Sifat kimia

a) Titik Didih

Grafik berikut ini menunjukkan titik didih dari beberapa alkohol primer sederhana yang memiliki sampai 4 atom karbon.



Dari grafik di atas dapat diamati bahwa:

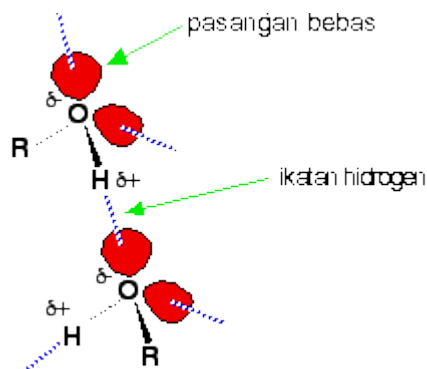
- Titik didih sebuah alkohol selalu jauh lebih tinggi dibanding alkana yang memiliki jumlah atom karbon sama.
- Titik didih alkohol meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah atom karbon.

Pola-pola titik didih mencerminkan pola-pola gaya tarik antar-molekul.

1) Ikatan Hidrogen

Ikatan hidrogen terjadi antara molekul-molekul dimana sebuah atom hidrogen terikat pada salah satu dari unsur yang sangat elektronegatif – fluorin, oksigen atau nitrogen.

Untuk alkohol, terdapat ikatan hidrogen antara atom-atom hidrogen yang sedikit bermuatan positif dengan pasangan elektron bebas pada oksigen dalam molekul-molekul lain.



Atom-atom hidrogen sedikit bermuatan positif karena elektron-elektron ikatan tertarik menjauh dari hidrogen menuju ke atom-atom oksigen yang sangat elektronegatif.

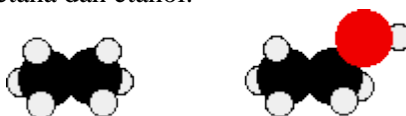
Pada alkana, satu-satunya gaya antar-molekul yang ada adalah gaya dispersi van der Waals. Ikatan-ikatan hidrogen jauh lebih kuat dibanding gaya-gaya tersebut sehingga dibutuhkan lebih banyak energi untuk memisahkan molekul-molekul alkohol dibanding untuk memisahkan molekul-molekul alkana. Inilah sebab utama mengapa titik didih alkohol lebih tinggi dari alkana.

2) Gaya van der Waals

Ikatan hidrogen bukan satu-satunya gaya antar-molekul dalam alkohol. Dalam alkohol ditemukan juga gaya-gaya dispersi van der Waals dan interaksi dipol-dipol. Ikatan hidrogen dan interaksi dipol-dipol hampir sama untuk semua alkohol, tapi gaya dispersi akan meningkat apabila alkohol menjadi lebih besar. Gaya-gaya tarik ini menjadi lebih kuat jika molekul lebih panjang dan memiliki lebih banyak elektron. Ini meningkatkan besarnya dipol-dipol temporer yang terbentuk. Inilah yang menjadi penyebab mengapa titik didih meningkat apabila jumlah atom karbon dalam rantai meningkat. Diperlukan lebih banyak energi untuk menghilangkan gaya-gaya dispersi, sehingga titik didih meningkat.

Bahkan jika tidak ada ikatan hidrogen atau interaksi dipol-dipol, titik didih alkohol tetap lebih tinggi dibanding alkana sebanding yang memiliki jumlah atom karbon sama.

Bandingkan antara etana dan etanol:



Etanol memiliki molekul yang lebih panjang, dan oksigen yang terdapat dalam molekulnya memberikan 8 elektron tambahan. Struktur yang lebih panjang dan adanya atom oksigen akan meningkatkan besarnya gaya dispersi van der Waals, demikian juga titik didihnya.

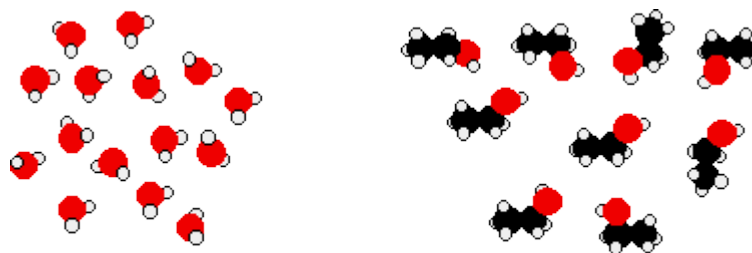
Jika kita hendak membuat perbandingan yang cermat untuk mengamati efek ikatan hidrogen terhadap titik didih, maka akan lebih baik jika kita membandingkan etanol dengan propana bukan dengan etana. Propana memiliki panjang molekul yang kurang lebih sama dengan etanol, dan jumlah elektronnya tepat sama.

2. Kelarutan Alkohol dalam Air

Alkohol-alkohol yang kecil larut sempurna dalam air. Bagaimanapun perbandingan volume yang kita buat, campurannya akan tetap menjadi satu larutan. Akan tetapi, kelarutan berkurang seiring dengan bertambahnya panjang rantai hidrokarbon dalam

alkohol. Apabila atom karbonnya mencapai empat atau lebih, penurunan kelarutannya sangat jelas terlihat, dan campuran kemungkinan tidak menyatu.

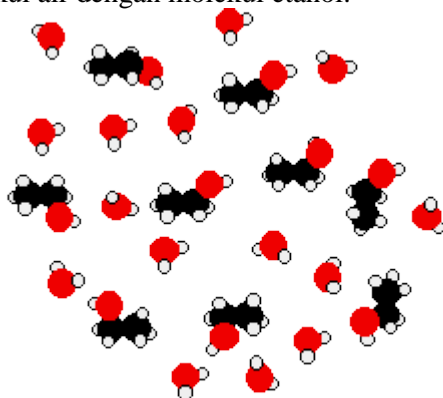
Perhatikan etanol sebagai sebuah alkohol kecil sederhana. Pada etanol murni dan air murni yang akan dicampur, gaya tarik antar-molekul utama yang ada adalah ikatan hidrogen.



Kedua jenis molekul ini diikat bersama oleh ikatan hidrogen

Untuk bisa mencampur kedua larutan ini, ikatan hidrogen antara molekul-molekul air dan ikatan hidrogen antara molekul-molekul etanol harus diputus. Pemutusan ikatan hidrogen ini memerlukan energi.

Akan tetapi, jika molekul-molekul telah bercampur, ikatan-ikatan hidrogen yang baru akan terbentuk antara molekul air dengan molekul etanol.

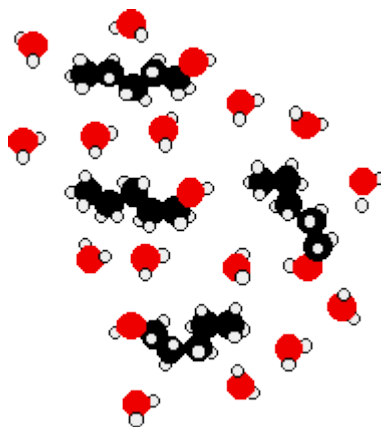


Ikatan hidrogen baru terbentuk antara molekul-molekul etanol dan air

Energi yang dilepaskan pada saat ikatan-ikatan hidrogen yang baru ini terbentuk kurang lebih dapat mengimbangi energi yang diperlukan untuk memutus ikatan-ikatan sebelumnya.

Disamping itu, gangguan dalam sistem mengalami peningkatan, yakni entropi meningkat. Ini merupakan faktor lain yang menentukan apakah penyatuan larutan akan terjadi atau tidak.

Bayangkan apa yang akan terjadi jika ada, katakanlah, 5 atom karbon dalam masing-masing molekul alkohol.



Rantai-rantai hidrokarbon menekan diantara molekul-molekul air sehingga memutus ikatan-ikatan hidrogen antara molekul-molekul air tersebut. Ujung -OH dari molekul alkohol bisa membentuk ikatan-ikatan hidrogen baru dengan molekul-molekul air, tetapi "ekor-ekor" hidrogen tidak membentuk ikatan-ikatan hidrogen. Ini berarti bahwa cukup banyak ikatan hidrogen awal yang putus tidak diganti oleh ikatan hidrogen yang baru.

Yang menggantikan ikatan-ikatan hidrogen awal tersebut adalah gaya-gaya dispersi van der Waals antara air dan "ekor-ekor" hidrokarbon. Gaya-gaya tarik ini jauh lebih lemah. Itu berarti bahwa energi yang terbentuk kembali tidak cukup untuk mengimbangi ikatan-ikatan hidrogen yang telah terputus. Walaupun terjadi peningkatan entropi, proses pelarutan tetap kecil kemungkinannya untuk berlangsung. Apabila panjang alkohol meningkat, maka situasi ini semakin buruk, dan kelarutan akan semakin berkurang.

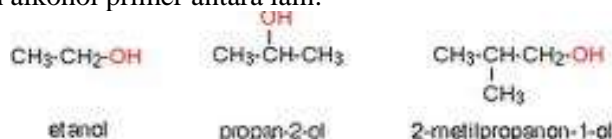
3. Jenis- jenis Alkohol

Alkohol dapat dibagi kedalam beberapa kelompok tergantung pada bagaimana posisi gugus -OH dalam rantai atom-atom karbonnya. Masing-masing kelompok alkohol ini juga memiliki beberapa perbedaan kimiawi.

a) Alkohol Primer

Pada alkohol primer (1°), atom karbon yang membawa gugus -OH hanya terikat pada satu gugus alkil.

Beberapa contoh alkohol primer antara lain:



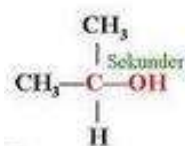
Perhatikan bahwa tidak jadi masalah seberapa kompleks gugus alkil yang terikat. Pada masing-masing contoh di atas, hanya ada *satu ikatan* antara gugus CH_2 yang mengikat gugus -OH dengan sebuah gugus alkil.

Ada pengecualian untuk metanol, CH_3OH , dimana metanol ini dianggap sebagai sebuah alkohol primer meskipun *tidak ada* gugus alkil yang terikat pada atom karbon yang membawa gugus -OH.

b) Alkohol sekunder

Pada alkohol sekunder (2°), atom karbon yang mengikat gugus -OH berikatan langsung dengan *dua* gugus alkil, kedua gugus alkil ini bisa sama atau berbeda.

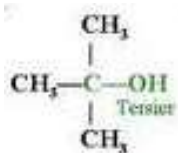
Contoh:



c) Alkohol tersier

Pada alkohol tersier (3°), atom karbon yang mengikat gugus -OH berikatan langsung dengan *tiga* gugus alkil, yang bisa merupakan kombinasi dari alkil yang sama atau berbeda.

Contoh:

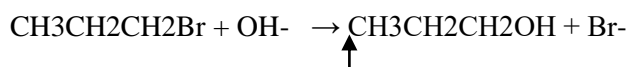


4. Reaksi-reaksi Pembuatan

1) Reaksi substitusi nukleofilik

Reaksi antara suatu alkil halida dan ion hidroksida adalah suatu reaksi substitusi nukleofilik. Bila alkil halida primer dipanasi dengan natrium hidroksida dalam air, terjadi reaksi dengan

jalan S_N2. Alkohol primer dapat diperoleh dengan rendemen baik oleh teknik ini. Karena alkil halida sekunder dan tersier mungkin juga menghasilkan produk-produk eliminasi, maka halida ini umumnya tidak berguna untuk mensintesis alkohol.



1-bromo propana

1-propanol

Suatu alkil halida primer suatu alkohol primer

2) Reaksi Grignard

Reaksi Grignard memberikan cara yang sangat baik untuk membuat alkohol yang berkerangka karbon rumit. Suatu reaksi Grignard :

- Dengan formaldehida menghasilkan suatu alkohol primer.
- Dengan aldehid lain menghasilkan suatu alkohol sekunder.
- Dengan keton menghasilkan suatu alkohol tersier.

Beberapa reaksi Grignard lain juga menghasilkan alkohol. Reaksi suatu reagensia Grignard dengan etilena hidroksida menghasilkan alkohol primer. Reaksi antara reagensia Grignard dan ester menghasilkan suatu alkohol tersier.

3) Reduksi senyawa karbonil

Alkohol dapat dibuat dari senyawa karbonil dengan reaksi reduksi, dimana atom-atom hidrogen ditambahkan kepada gugus karbonilnya. Misalnya, reduksi suatu keton dengan hidrogenasi katalitik atau dengan suatu hidrida logam menghasilkan suatu alkohol sekunder. Rendemen seringkali 90 – 100%.

4) Hidrasi Alkena

Bila suatu alkena diolah dengan air dan suatu asam kuat, yang berperan sebagai katalis, unsur-unsur air (H⁺ dan OH⁻) mengadisi (ditambahkan ke dalam) ikatan rangkap dalam suatu reaksi hidrasi. Produknya adalah alkohol. Banyak alkohol, seperti etanol laboratorium, dibuat secara komersial oleh hidrasi alkena.

5) Etanol dari peragian

Etanol yang digunakan dalam minuman diperoleh dari peragian karbohidrat yang berkataliskan enzim (fermentasi gula dan pati). Satu tipe enzim mengubah karbohidrat ke glukosa, kemudian ke etanol, tipe yang lain menghasilkan cuka (asam asetat), dengan etanol sebagai zat-antara.

Sumber karbohidrat untuk peragian bergantung pada ketersediaannya dan pada tujuan penggunaan alkohol. Peragian buah-buahan, sayuran atau biji-bijian berhenti bila kadar alkohol telah mencapai 14-16%. Jika diinginkan kadar yang lebih tinggi, campuran itu harus disuling. Destilat (sulingan) berupa campuran azeotrop 95% alkohol-5%. (Suatu azeotrop ialah suatu campuran yang mendidih pada suatu titik konstan, seakan-akan itu suatu senyawa murni). Destilat ini dapat dicampurkan kembali ke campuran peragian untuk meningkatkan kadar alkoholnya atau dapat ditambahi air untuk mendapatkan kadar yang diinginkan.

5. Kegunaan

Beberapa kegunaan alkohol adalah sebagai berikut.

- Di bidang kedokteran atau farmasi alkohol dipakai sebagai pelarut, pengawet, antiseptik, maupun sebagai pembunuh kuman.
- Di dalam minuman keras alkohol merupakan bahan utama dengan kadar yang bermacam-macam, misalnya: whisky, brendy, bir, anggur, juga di dalam minuman tradisional misalnya: anggur beras kencur, anggur obat dan lain-lainnya.
- Pengawet
Alkohol juga dapat digunakan sebagai pengawet untuk hewan koleksi (yang ukurannya kecil).
- Otomotif
Alkohol dapat digunakan sebagai bahan bakar otomotif. Ethanol dan methanol dapat dibuat untuk membakar lebih bersih dibanding gasoline atau diesel. Alkohol dapat digunakan

sebagai *antifreeze* pada radiator. Untuk menambah penampilan Mesin pembakaran dalam, methanol dapat disuntikan kedalam mesin *Turbocharger* dan *Supercharger*. Ini akan mendinginkan masuknya udara kedalam pipa masuk, menyediakan masuknya udara yang lebih padat.

B. Alkohol pada Minuman Keras

1. Pengertian

Merupakan cairan bening, mudah menguap dan mudah bergerak, tak berwarna, bau khas, rasa panas. Alkohol mudah terbakar dengan memberikan nyala berwarna biru dan tidak berasap. Namun lain dari alkohol adalah Aethanol, Ethanol, atau Ethyl Alcohol. Di perdagangan kita kenal beberapa alkohol:

- Alkohol Absolute, alkohol ini merupakan hampir alkohol murni dengan kadar alkohol dihitung sebagai C_2H_5OH sebesar 99.8% dan air 0.2%.
- Ethanol, secara umum di bidang kedokteran atau farmasi bila hanya disebut Aethanolum atau alkohol saja, maka yang dimaksud adalah alkohol berkadar 95% sampai 96.8% v/v.
- Ethanol dilutum, nama lainnya adalah ethanol encer dengan kadar alkohol 69.1-71% v/v

Alkohol sering dipakai untuk menyebut etanol, yang juga disebut *grain alcohol*, dan kadang untuk minuman yang mengandung alkohol. Hal ini disebabkan karena memang etanol yang digunakan sebagai bahan dasar pada minuman tersebut, bukan metanol, atau grup alkohol lainnya. Begitu juga dengan alkohol yang digunakan dalam dunia farmasi. Alkohol yang dimaksudkan adalah etanol.

Ada 3 golongan minuman beralkohol yaitu :

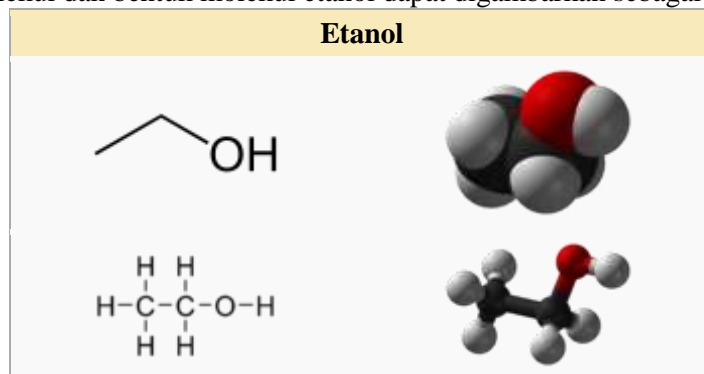
- Golongan A; kadar etanol 1%-5% (bir)
- Golongan B; kadar etanol 5%-20% (anggur/wine)
- Golongan C; kadar etanol 20%-45% (Whiskey, Vodka, TKW, Manson House, Johny Walker, Kampot).

Alkohol diperoleh atas peragian/fermentasi madu, gula, sari buah atau umbi-umbian. Dari peragian tersebut dapat diperoleh alkohol sampai 15%, tetapi dengan proses penyulingan (destilasi) dapat dihasilkan kadar alkohol yang lebih tinggi bahkan mencapai 100%.

2. Struktur kimia

Etanol termasuk ke dalam alkohol rantai tunggal, dengan rumus kimia C_2H_5OH dan rumus empiris C_2H_6O . Ia merupakan isomer konstitusional dari dimetil eter. Etanol sering disingkat menjadi **EtOH**, dengan "Et" merupakan singkatan dari gugus etil (C_2H_5).

Struktur molekul dan bentuk molekul etanol dapat digambarkan sebagai berikut :



3. Sifat Fisik dan Sifat Kimia Etanol

a) Sifat Fisik

Sifat-sifat fisika etanol utamanya dipengaruhi oleh keberadaan gugus hidroksil dan pendeknya rantai karbon etanol. Gugus hidroksil dapat berpartisipasi ke dalam ikatan

hidrogen, sehingga membuatnya cair dan lebih sulit menguap dari pada senyawa organik lainnya dengan massa molekul yang sama.

Etanol adalah pelarut yang serbaguna, larut dalam air dan pelarut organik lainnya, meliputi asam asetat, aseton, benzena, karbon tetraklorida, kloroform, dietil eter, etilena glikol, gliserol, nitrometana, piridina, dan toluena. Ia juga larut dalam hidrokarbon alifatik yang ringan, seperti pentana dan heksana, dan juga larut dalam senyawa klorida alifatik seperti trikloroetana dan tetrakloroetilena.

Campuran etanol-air memiliki volume yang lebih kecil daripada jumlah kedua cairan tersebut secara terpisah. Campuran etanol dan air dengan volume yang sama akan menghasilkan campuran yang volumenya hanya 1,92 kali jumlah volume awal. Pencampuran etanol dan air bersifat eksotermik dengan energi sekitar 777 J/mol dibebaskan pada 298 K.

Campuran etanol dan air akan membentuk azeotrop dengan perbandingan kira-kira 89 mol% etanol dan 11 mol% air. Perbandingan ini juga dapat dinyatakan sebagai 96% volume etanol dan 4% volume air pada tekanan normal dan $T = 351\text{ K}$. Komposisi azeotropik ini sangat tergantung pada suhu dan tekanan. Ia akan menghilang pada temperatur di bawah 303 K.

Ikatan hidrogen menyebabkan etanol murni sangat higroskopis, sedemikianya ia akan menyerap air dari udara. Sifat gugus hidroksil yang polar menyebabkannya dapat larut dalam banyak senyawa ion, utamanya natrium hidroksida, kalium hidroksida, magnesium klorida, kalsium klorida, amonium klorida, amonium bromida, dan natrium bromida. Natrium klorida dan kalium klorida sedikit larut dalam etanol. Oleh karena etanol juga memiliki rantai karbon nonpolar, ia juga larut dalam senyawa nonpolar, meliputi kebanyakan minyak atsiri dan banyak perasa, pewarna, dan obat.

Penambahan beberapa persen etanol dalam air akan menurunkan tegangan permukaan air secara drastis. Campuran etanol dengan air yang lebih dari 50% etanol bersifat mudah terbakar dan mudah menyala. Campuran yang kurang dari 50% etanol juga dapat menyala apabila larutan tersebut dipanaskan terlebih dahulu.

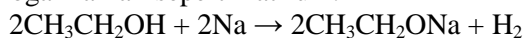
Indeks refraksi etanol adalah 1,36242 (pada $\lambda=589,3\text{ nm}$ dan $18,35\text{ }^{\circ}\text{C}$).

b) Sifat Kimia

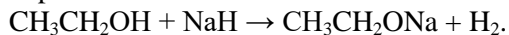
Etanol termasuk dalam alkohol primer, yang berarti bahwa karbon yang berikatan dengan gugus hidroksil paling tidak memiliki dua hidrogen atom yang terikat dengannya juga. Reaksi kimia yang dijalankan oleh etanol kebanyakan berkitat pada gugus hidroksilnya.

Reaksi asam-basa

Gugus hidroksil etanol membuat molekul ini sedikit basa. Ia hampir netral dalam air, dengan pH 100% etanol adalah 7,33, berbanding dengan pH air murni yang sebesar 7,00. Etanol dapat diubah menjadi konjugat basanya, ion etoksida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$), dengan mereaksikannya dengan logam alkali seperti natrium:



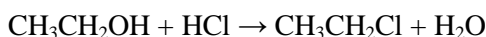
ataupun dengan basa kuat seperti natrium hidrida:



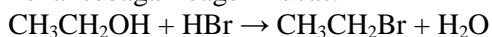
Reaksi seperti ini tidak dapat dilakukan dalam larutan akuatik, karena air lebih asam daripada etanol, sehingga pembentukan hidroksida lebih difavoritkan daripada pembentuk etoksida.

Halogenasi

Etanol bereaksi dengan hidrogen halida dan menghasilkan etil halida seperti etil klorida dan etil bromida:

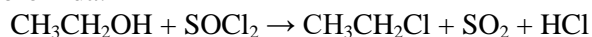


Reaksi dengan HCl memerlukan katalis seperti seng klorida. Hidrogen klorida dengan keberadaan seng klorida dikenal sebagai reagen Lucas.



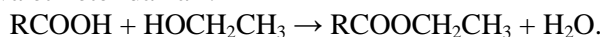
Reaksi dengan HBr memerlukan proses refluks dengan katalis asam sulfat.

Etil halida juga dapat dihasilkan dengan mereaksikan alkohol dengan agen halogenasi yang khusus, seperti tionil klorida untuk pembuatan etil klorida, ataupun fosforus tribromida untuk pembuatan etil bromida.



Pembentukan ester

Dengan kondisi di bawah katalis asam, etanol bereaksi dengan asam karboksilat dan menghasilkan senyawa etil eter dan air:

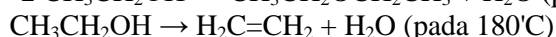


Agar reaksi ini menghasilkan rendemen yang cukup tinggi, air perlu dipisahkan dari campuran reaksi seketika ia terbentuk.

Etanol juga dapat membentuk senyawa ester dengan asam anorganik. Dietil sulfat dan trietil fosfat dihasilkan dengan mereaksikan etanol dengan asam sulfat dan asam fosfat. Senyawa yang dihasilkan oleh reaksi ini sangat berguna sebagai agen etilasi dalam sintesis organik.

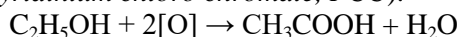
Dehidrasi

Asam kuat yang sangat higroskopis seperti asam sulfat akan menyebabkan dehidrasi etanol dan menghasilkan etilena maupun dietil eter:



Oksidasi

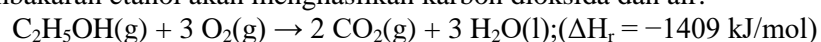
Etanol dapat dioksidasi menjadi asetaldehida, yang kemudian dapat dioksidasi lebih lanjut menjadi asam asetat. Dalam tubuh manusia, reaksi oksidasi ini dikatalisis oleh enzim tubuh. Pada laboratorium, larutan akuatik oksidator seperti asam kromat ataupun kalium permanganat digunakan untuk mengoksidasi etanol menjadi asam asetat. Proses ini akan sangat sulit menghasilkan asetaldehida oleh karena terjadinya overoksidasi. Etanol dapat dioksidasi menjadi asetaldehida tanpa oksidasi lebih lanjut menjadi asam asetat menggunakan piridinium kloro kromat (*Pyridinium chloro chromate, PCC*).



Produk oksidasi etanol, asam asetat, digunakan sebagai nutrisi oleh tubuh manusia sebagai asetil-koA.

Pembakaran

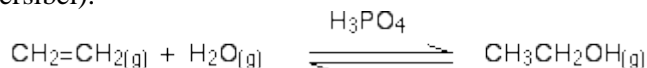
Pembakaran etanol akan menghasilkan karbon dioksida dan air:



4. Pembuatan Etanol

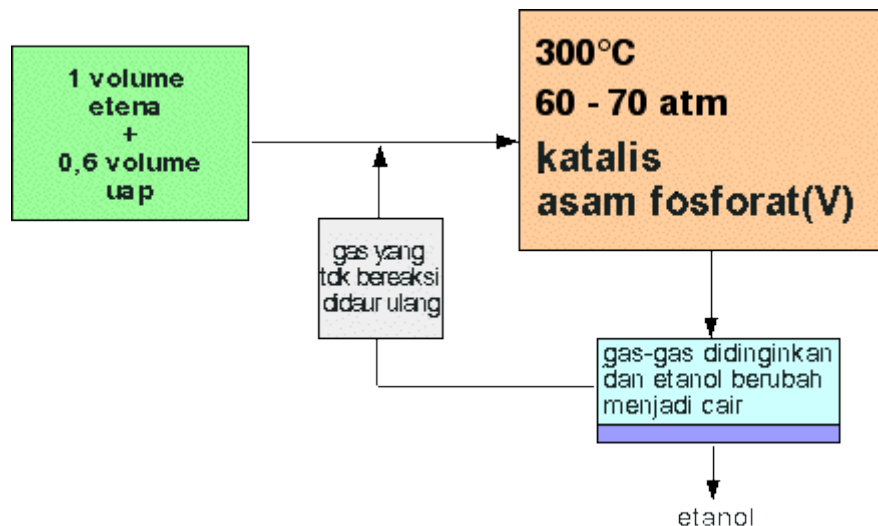
a) Pembuatan etanol dari etena dalam skala produksi

Etanol dibuat dalam skala produksi dengan mereaksikan etena dengan uap. Katalis yang digunakan adalah silikon dioksida padat yang dilapisi dengan asam fosfat(V). Reaksi yang terjadi dapat balik (reversibel).



Hanya 5% dari etena yang diubah menjadi etanol pada setiap kali pemasukan ke dalam reaktor. Dengan mengeluarkan etanol dari campuran kesetimbangan dan mendaur-ulang etena, maka perubahan etena menjadi etanol secara keseluruhan dapat mencapai 95%.

Diagram alir untuk reaksi yang terjadi dapat digambarkan sebagai berikut:



b) Membuat etanol melalui fermentasi

Fermentasi merupakan kegiatan mikrobial pada bahan pangan sehingga dihasilkan produk yang dikehendaki. Mikrobia yang umumnya terlibat dalam fermentasi adalah bakteri, khamir dan kapang. Contoh bakteri yang digunakan dalam fermentasi adalah *Acetobacter xylinum* pada pembuatan nata de coco, *Acetobacter aceti* pada pembuatan asam asetat. Contoh khamir dalam fermentasi adalah *Saccharomyces cerevisiae* dalam pembuatan alkohol sedang contoh kapang adalah *Rhizopus* sp pada pembuatan tempe, *Monascus purpureus* pada pembuatan angkak dan sebagainya.

Metode ini *hanya* berlaku bagi etanol. Alkohol selain etanol tidak bisa dibuat dengan cara ini.

Proses Pembuatan

Bahan baku untuk proses ini sangat bervariasi, tapi biasanya adalah beberapa bentuk material tanaman yang mengandung pati (starch) seperti jagung, gandum, beras atau kentang.

Pati (Starch) merupakan sebuah karbohidrat kompleks, dan karbohidrat yang lain juga bisa digunakan – misalnya, sukrosa (gula) biasanya digunakan untuk membuat etanol. Dalam skala industri, sukrosa tidak mungkin bisa digunakan sebagai bahan baku. Penghalusan glukosa memerlukan waktu yang lama jika hanya untuk digunakan dalam fermentasi. Meski demikian tidak ada salahnya untuk menjadikan gula tebu asli sebagai bahan baku dalam proses fermentasi.

Tahap pertama dalam proses fermentasi adalah penguraian karbohidrat kompleks menjadi karbohidrat yang lebih sederhana.

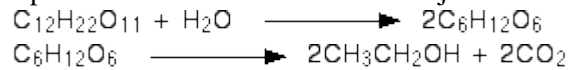
Sebagai contoh, jika bahan baku yang digunakan adalah pati dalam biji-bijian seperti gandum atau beras, maka bahan baku ini dipanaskan dengan air panas untuk mengekstrak pati dan selanjutnya dipanaskan dengan malat. Malat adalah beras berkecambah yang mengandung enzim yang dapat menguraikan pati menjadi karbohidrat yang lebih sederhana, yang disebut sebagai maltosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Maltosa memiliki rumus molekul yang sama seperti sukrosa tetapi mengandung dua unit glukosa yang saling mengikat, sedangkan sukrosa mengandung satu unit glukosa dan satu unit fruktosa.

Ragi kemudian dimasukkan dan campuran dibiarkan hangat (sekitar 35°C) selama beberapa hari sampai fermentasi berlangsung sempurna. Udara tidak dibiarkan masuk ke dalam campuran untuk mencegah terjadinya oksidasi etanol yang dihasilkan menjadi asam etanoat (asam cuka).

Enzim-enzim dalam ragi pertama-tama mengubah karbohidrat seperti maltosa atau sukrosa menjadi karbohidrat yang lebih sederhana seperti glukosa dan fruktosa, keduanya $C_6H_{12}O_6$, dan kemudian mengubah karbohidrat sederhana tersebut menjadi etanol dan karbon dioksida.

Perubahan ini bisa ditunjukkan sebagai persamaan-persamaan reaksi kimia sederhana, meski aspek biokimia dari reaksi-reaksi ini jauh lebih rumit.



Ragi dimatikan oleh etanol dengan konsentrasi berlebih sekitar 15%, dan ini membatasi kemurnian etanol yang bisa dihasilkan. Etanol dipisahkan dari campuran dengan metode distilasi fraksional untuk menghasilkan 96% etanol murni.

Secara teori, 4% air yang terakhir tersisa tidak bisa dihilangkan dengan metode distilasi fraksional.

Perbandingan metode fermentasi dengan hidrasi langsung etena

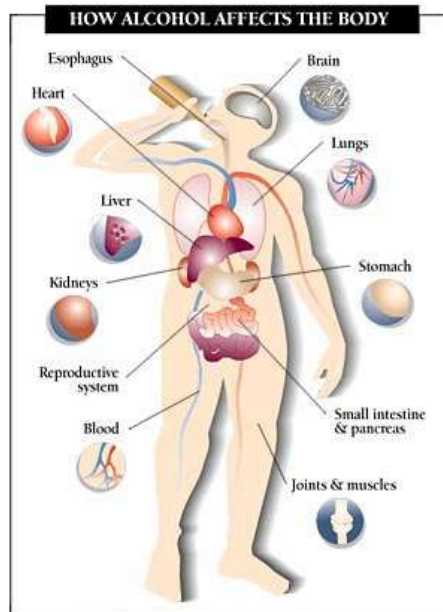
| | Fermentasi | Hidrasi etena |
|-------------------------------|--|--|
| Jenis proses | Proses berkelompok. Semua bahan dimasukkan ke dalam sebuah wadah dan kemudian dibiarkan sampai fermentasi selesai. Kumpulan bahan ini kemudian dikeluarkan dan sebuah reaksi baru dilangsungkan. Proses ini tidak efisien. | Proses aliran kontinyu. Aliran pereaksi dilewatkan secara terus menerus diatas sebuah katalis. Cara ini lebih efisien. |
| Laju reaksi | Sangat lambat. | Sangat cepat. |
| Kualitas produk | Menghasilkan etanol yang sangat tidak murni dan memerlukan pengolahan lebih lanjut | Menghasilkan etanol yang jauh lebih murni. |
| Kondisi-kondisi reaksi | Menggunakan suhu dan tekanan udara yang sedang. | Menggunakan suhu dan tekanan tinggi, sehingga memerlukan banyak input energi. |
| Penggunaan bahan baku | Menggunakan bahan baku yang terbaharukan dari material tanaman. | Menggunakan bahan baku terbatas dari minyak mentah. |

5. Efek Alkohol bagi Tubuh

Alkohol termasuk zat adiktif, artinya zat tersebut dapat menimbulkan adiksi yaitu ketagihan dan dependensi. Bagi mereka yang sudah ketagihan atau ketergantungan maka bila pemakaiannya dihentikan akan menimbulkan sindrom putus alkohol.

Tentunya alkohol memiliki mekanisme khusus sebagai senyawa yang termasuk zat adiktif di kehidupan. Mekanisme terjadinya kecanduan alkohol pada seseorang terlihat pada gambar di bawah.

Aksi alkohol yang dapat menyebar secara cepat melalui pembuluh darah hingga kemudian dibawa aliran darah ke jantung menyebabkan alkohol dapat menyebar ke seluruh tubuh. Alkohol yang diedarkan ke seluruh tubuh tersebut termasuk sampai ke otak, pusat kesadaran tubuh manusia.



Sampainya alkohol ke otak inilah yang membuat kecanduan. Sebagai reaksi atas masuknya alkohol, otak akan meningkatkan pelepasan dopamin, salah satu neurotransmitter otak, yang berperan dalam komunikasi antar sel saraf. Dopamin yang dilepas otak sebagai reaksi atas masuknya alkohol berefek menimbulkan perasaan nyaman dan memberi ketenangan. Pada saat tidak mengonsumsinya, kadar dopamin pada otak pengguna akan menurun sehingga menimbulkan rasa tidak nyaman, gelisah, pusing, sedih dan stress. Itulah yang menimbulkan ketergantungan dan membuat pecandu sulit berhenti mengonsumsinya.

Alkohol yang penggunaannya dalam jangka panjang dapat menimbulkan berbagai dampak pada kesehatan, salah satunya peristiwa komplikasi medik. Komplikasi medik merupakan salah satu akibat yang menyebabkan gangguan pada bagian-bagian tubuh. Gangguan yang terjadi tidak hanya pada 1 bagian tubuh, namun bisa sekaligus berbarengan pada bagian tubuh lain, seperti pada :

- Susunan syaraf pusat : memperlambat fungsi otak yang mengontrol pernafasan dan denyut jantung sehingga dapat menimbulkan kematian.
- Sistem pernafasan : Memperlambat pernafasan dan denyut jantung, sehingga dapat menimbulkan kematian.
- Sistem pencernaan : Dapat menyebabkan luka dan radang lambung serta hati (pengerasan/serosis).
- Sistem jantung dan pembuluh darah : Dapat menyebabkan pembengkakan pada jantung dan dapat menyebabkan kegagalan fungsi jantung.
- Sistem reproduksi dan pengaruh pada bayi : Dapat menyebabkan cacat pada bayi (premature); Dapat menyebabkan impotensi pada pria.
- Gangguan lain : emosional dari pecandu alkohol itu sendiri. Menjadikan seseorang mudah agresif dan emosi tinggi sehingga mudah terlibat perkelahian yang pada akhirnya menyebabkan luka-luka di tubuh.

F. Miras Oplosan

Akhir-akhir ini, beberapa media memberitakan tentang banyaknya korban tewas akibat mengonsumsi miras oplosan. Hal tersebut terjadi akibat ketidaktahuan para pelaku, termasuk juga korban, akan sifat-sifat bahan miras yang mereka campurkan.

Sebenarnya jika dilihat dari asal katanya, miras = minuman keras, sudah cukup menunjukkan bahwa minuman tersebut berbahaya. Apalagi jika miras dioplos dengan berbagai bahan lain, tentu akan semakin meningkatkan risikonya.

Dari beberapa kasus, ditemukan beberapa jenis alkohol yang biasa digunakan sebagai bahan dasar miras oplosan, diantaranya adalah etanol, metanol, dan etilen glikol. Para pelaku pengoplos miras sering tidak memperhatikan jenis alkohol yang mereka pilih.

Ada dua jenis alkohol yang amat mirip baik dalam penampilan, bau, maupun rasanya, yaitu etanol dan metanol. Namun, sebenarnya kedua senyawa ini memiliki karakteristik kimia yang berbeda. Etanol memang merupakan bahan dasar pembuatan minuman keras (beverage), tetapi itu pun telah mengalami beberapa kali penyaringan sehingga diketahui tingkat kemurniannya. Sementara itu, metanol tidak pernah dipakai sebagai bahan miras.

Metanol lebih banyak digunakan untuk keperluan industri dan cairan pembersih kaca mobil. Namun, karena mirip etanol, maka metanol yang harganya lebih murah daripada etanol sering secara ilegal digunakan untuk bahan miras. Padahal, metanol tergolong senyawa alkohol dengan potensi racun yang sangat berbahaya. Jika dikonsumsi, dosis 30 ml saja dapat menyebabkan kebutaan permanen karena serat syaraf mata menjadi rusak. Pada dosis 100 ml, metanol ini dapat menyebabkan kematian.

Metanol dapat diabsorpsi tubuh melalui saluran pencernaan, kulit, dan paru-paru. Kecepatan absorpsi dari metanol tergantung pada beberapa faktor. Dua faktor utama di antaranya adalah konsentrasi metanol itu sendiri dan ada tidaknya makanan dalam saluran cerna. Jika perut kosong, penyerapan akan berlangsung lebih cepat bahkan sebanding dengan menyuntikkan langsung metanol ke dalam pembuluh darah.

Metanol yang diabsorpsi ini mengalami metabolisme menjadi formaldehid, selanjutnya diurai lagi menjadi asamformat (formic acid) oleh enzim alkohol dehydrogenase. Asam format inilah yang mempunyai daya rusak yang kuat pada hati dan ginjal. Sebagian besar korban miras oplosan yang meninggal dunia, diakibatkan adanya kegagalan pada hati dan ginjal.

Modul Kimia Organik

Bab 4: Aldehida dan Keton

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa aldehida dan keton.

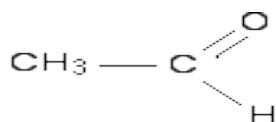
A. Struktur Kimia Aldehid

Aldehid adalah senyawa-senyawa sederhana yang mengandung sebuah gugus karbonil – sebuah ikatan rangkap C=O. Aldehid termasuk senyawa yang sederhana jika ditinjau berdasarkan tidak adanya gugus-gugus reaktif yang lain seperti -OH atau -Cl yang terikat langsung pada atom karbon di gugus karbonil – seperti yang bisa ditemukan misalnya pada asam-asam karboksilat yang mengandung gugus -COOH.

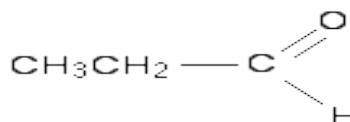
Pada aldehid, gugus karbonil memiliki satu atom hidrogen yang terikat padanya bersama dengan salah satu dari gugus berikut:

1. atom hidrogen lain
2. atau, yang lebih umum, sebuah gugus hidrokarbon yang bisa berupa gugus alkil atau gugus yang mengandung sebuah cincin benzen.

Pada pembahasan kali ini, kita tidak akan menyinggung tentang aldehid yang mengandung cincin benzen.



etanal



propanal

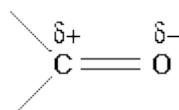
Pada gambar di atas kita bisa melihat bahwa keduanya memiliki ujung molekul yang sama persis. Yang membedakan hanya kompleksitas gugus lain yang terikat.

Jika kita menuliskan rumus molekul untuk molekul-molekul di atas, maka gugus aldehid (gugus karbonil yang mengikat atom hidrogen) selalunya dituliskan sebagai -CHO – dan tidak pernah dituliskan sebagai COH. Oleh karena itu, penulisan rumus molekul aldehid terkadang sulit dibedakan dengan alkohol. Misalnya etanal dituliskan sebagai CH₃CHO dan metanal sebagai HCHO.

Penamaan aldehid didasarkan pada jumlah total atom karbon yang terdapat dalam rantai terpanjang – termasuk atom karbon yang terdapat pada gugus karbonil. Jika ada gugus samping yang terikat pada rantai terpanjang tersebut, maka atom karbon pada gugus karbonil harus selalu dianggap sebagai atom karbon nomor 1.

Ikatan dan Kereaktifan

Ikatan pada gugus karbonil



Atom oksigen jauh lebih elektronegatif dibanding karbon sehingga memiliki kecenderungan kuat untuk menarik elektron-elektron yang terdapat dalam ikatan C=O ke arahnya sendiri. Salah satu dari dua pasang elektron yang membentuk ikatan rangkap C=O bahkan lebih mudah tertarik ke arah oksigen. Ini menyebabkan ikatan rangkap C=O sangat polar.

B. Sifat Fisik dan Kimia

1. Sifat-sifat fisik

a. Titik didih

Aldehid sederhana seperti metanal memiliki wujud gas (titik didih -21°C), dan etanal memiliki titik didih +21°C. Ini berarti bahwa etanal akan mendidih pada suhu yang mendekati suhu kamar. Aldehid lainnya berwujud cair, dengan titik didih yang semakin

meningkat apabila molekul semakin besar. Besarnya titik didih dikendalikan oleh kekuatan gaya-gaya antar-molekul.

b. Gaya dispersi van der Waals

Gaya tarik ini menjadi lebih kuat apabila molekul menjadi lebih panjang dan memiliki lebih banyak elektron. Peningkatan gaya tarik ini akan meningkatkan ukuran dipol-dipol temporer yang terbentuk. Inilah sebabnya mengapa titik didih meningkat apabila jumlah atom karbon dalam rantai juga meningkat.

c. Gaya tarik dipol-dipol van der Waals

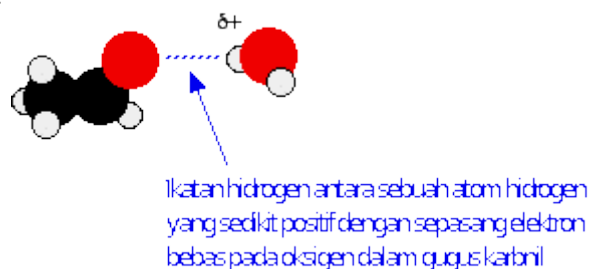
Aldehid molekul polar karena adanya ikatan rangkap C=O. Seperti halnya gaya-gaya dispersi, juga akan ada gaya tarik antara dipol-dipol permanen pada molekul-molekul yang berdekatan. Ini berarti bahwa titik didih akan menjadi lebih tinggi dibanding titik didih hidrokarbon yang berukuran sama – yang mana hanya memiliki gaya dispersi. Jika dibandingkan titik didih dari tiga senyawa hidrokarbon yang memiliki besar molekul yang mirip. Ketiga senyawa ini memiliki panjang rantai yang sama, dan jumlah elektronnya juga mirip (walaupun tidak identik).

| molekul | tipe | titik didih (°C) |
|-------------------------------------|---------|------------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ | alkana | -42 |
| CH_3CHO | aldehid | +21 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | alkohol | +78 |

Pada tabel di atas kita bisa melihat bahwa aldehid (yang memiliki gaya tarik dipol-dipol dan gaya tarik dispersi) memiliki titik didih yang lebih tinggi dari alkana berukuran sebanding yang hanya memiliki gaya dispersi. Akan tetapi, titik didih aldehid lebih rendah dari titik didih alkohol. Pada alkohol, terdapat ikatan hidrogen ditambah dengan dua jenis gaya-tarik antar molekul lainnya (gaya-tarik dipol-dipol dan gaya-tarik dispersi). Walaupun aldehid merupakan molekul yang sangat polar, namun tidak memiliki atom hidrogen yang terikat langsung pada oksigen, sehingga tidak bisa membentuk ikatan hidrogen sesamanya.

d. Kelarutan dalam air

Aldehid yang kecil dapat larut secara bebas dalam air tetapi kelarutannya berkurang seiring dengan pertambahan panjang rantai. Sebagai contoh, metanal, etanal dan propanon – yang merupakan aldehid dan keton berukuran kecil – dapat bercampur dengan air pada semua perbandingan volume. Alasan mengapa aldehid yang kecil dapat larut dalam air adalah bahwa walaupun aldehid tidak bisa saling berikatan hidrogen sesamanya, namun *bisa* berikatan hidrogen dengan molekul air. Salah satu dari atom hidrogen yang sedikit bermuatan positif dalam sebuah molekul air bisa tertarik dengan baik ke salah satu pasangan elektron bebas pada atom oksigen dari sebuah aldehid atau keton untuk membentuk sebuah ikatan hidrogen.



Tentunya juga terdapat gaya dispersi dan gaya tarik dipol-dipol antara aldehid dengan molekul air. Pembentukan gaya-gaya tarik ini melepaskan energi yang membantu menyuplai energi yang diperlukan untuk memisahkan molekul air dan aldehid satu sama lain sebelum bisa bercampur. Apabila panjang rantai meningkat, maka "ekor-ekor" hidrokarbon dari

molekul-molekul (semua hidrokarbon sedikit menjauh dari gugus karbonil) mulai mengalami proses di atas.

Dengan menekan diri diantara molekul-molekul air, ekor-ekor hidrokarbon tersebut memutus ikatan hidrogen yang relatif kuat antara molekul-molekul air tanpa menggantinya dengan ikatan yang serupa. Ini menjadi proses yang tidak bermanfaat dari segi energi, sehingga kelarutan berkurang.

2. Sifat-sifat Kimia

a. Oksidasi

Aldehid mudah sekali dioksidasi dengan demikian aldehid merupakan reduktor yang kuat. Dengan oksidator kalium bikromat dan asam sulfat, aldehid diubah menjadi asam karboksilat yang jumlah atom karbonnya sama. Aldehid juga dapat mereduksi **larutan Fehling** dan **larutan Tollens**.

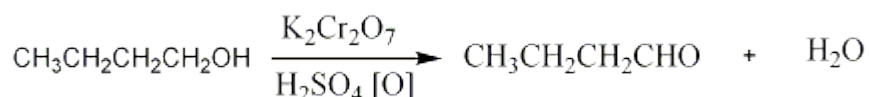
b. Reduksi

Reduksi aldehid menghasilkan alkohol primer.

Aldehid dapat mengalami adisi akibat dari aldehid yang polar karena atom O lebih elektronegatif dibanding atom C.

C. Reaksi Pembuatan

Oksidasi alkohol primer dengan campuran dikromat. Karena aldehida itu sendiri diserang dengan mengoksidasi agen bahkan lebih mudah daripada alkohol dari yang diperoleh, itu akan menjadi hal yang sulit untuk memperoleh konversi yang memuaskan kalau bukan karena fakta bahwa aldehida semua jauh lebih stabil daripada dengan alkohol yang sesuai. Dengan menjatuhkan alkohol ke campuran oksidasi dan menjaga ini pada suhu di bawah titik didih alkohol dan diatas titik didih aldehid, aldehid bisa disuling dari campuran reaksi secepat itu terbentuk, dan dengan demikian dilindungi dari oksidasi lebih lanjut. Persiapan adalah satu mudah tapi menghasilkan tidak pernah tinggi dan produk tersebut biasanya berisi kotoran berikut :air, alkohol, asam, dan asetal itu, $RCH(OR)_2$.

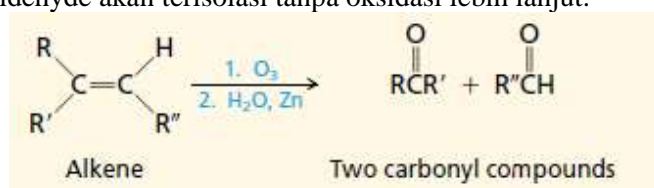


Metode kedua, yang terdiri dalam depolimerisasi dari paraldehyde, adalah khusus daripada metode umum, untuk hanya yang pertama dua anggota dari bentuk seri aldehida mudah tersedia polimer dari monomer yang aldehida mudah diregenerasi. Reaksi, Namun, melengkapi sarana paling nyaman untuk memperoleh asetaldehida murni dan membentuk metode standar untuk memproduksi senyawa ini bilamana diperlukan sebagai reagen dalam persiapan laboratorium. Asetaldehida dan trimer-nya, paraldehyde, merupakan campuran keseimbangan komposisi sebagai berikut:

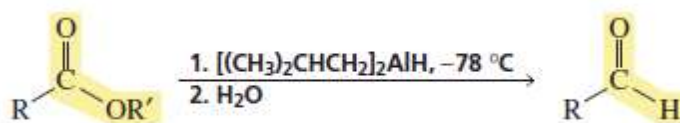


Louis F Fieser, (1941:79)

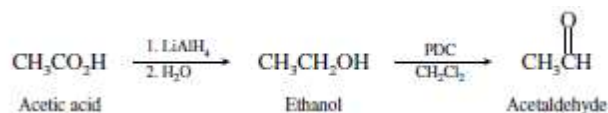
Ozonolysis dari alkena (Bagian 6,19) Reaksi pembelahan lebih sering terlihat dalam analisis structural daripada di sintesis. Pola substitusi sekitar ikatan ganda terungkap dengan mengidentifikasi senyawa-senyawa karbonil yang mengandung yang membentuk produk. Hidrolisis dari ozonide menengah di hadapan seng (hasil pemeriksaan reduktif) izin produk aldehid akan terisolasi tanpa oksidasi lebih lanjut.



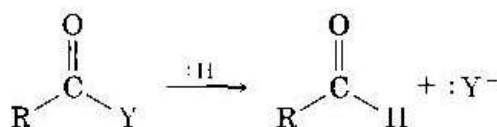
Reaksi ester dengan hidrida diisobutylaluminum dapat menghasilkan aldehida, dengan reaksi :



Aldehida diperlukan (asetaldehida) dibuat dari asam asetat dengan reduksi diikuti dengan oksidasi dalam media anhidrat.



Dengan mereduksi derivat asam akan menghasilkan aldehid:



D. Kegunaan

Dalam kehidupan sehari-hari, sangat banyak kegunaan dari unsur-unsur maupun senyawa-senyawa dalam ilmu kimia. Kegunaannya itu bisa terdapat dalam ilmu kedokteran, industri, kosmetik, bahkan dalam makanan. Setiap unsur dan senyawa dalam kimia, memiliki kegunaan tersendiri, seperti kegunaan dalam senyawa aldehida.

Aldehida memiliki beberapa senyawa-senyawa yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Senyawa-senyawa inilah yang terdapat di dalamnya, diantaranya adalah formaldehida, asetaldehida, propionaldehida, butiraldehida dan valeraldehida. Kegunaan senyawa-senyawa aldehida ini, dapat juga disalahgunakan oleh masyarakat. Sebagai contoh pada penggunaan makanan. Hal ini dapat menyebabkan terjadinya pengaruh yang buruk pada badan, yang dikarenakan senyawa-senyawa aldehida ini umumnya digunakan untuk kayu, dan bahan-bahan industri lainnya.

Kegunaan-kegunaan aldehida tersebut antara lain :

1. Aldehida di dalam formalin

Salah satu kegunaan aldehida dalam kehidupan sehari-hari adalah sebagai bahan pengawet spesimen biologi dan pengawet makanan, yang sering disebut formalin. Senyawa yang digunakan dalam formalin ini adalah formaldehida. Formalin merupakan senyawa aldehyd (CHO). Senyawa kimia formaldehida (juga disebut metanal), merupakan aldehida dengan rumus kimia H_2CO , yang berbentuknya gas, atau cair. Pembuatan formalin, dengan mencampurkan formaldehid dengan air serta metanol (stabilizer), dengan perbandingan formaldehid sekitar 35-37%.

Formalin digunakan untuk tujuan desinfektan, mencegah berkembangnya mikroba dan jamur, sehingga banyak dimanfaatkan industri untuk campuran produk kebutuhan sehari-hari seperti sabun, pasta gigi, bahkan pembuatan vaksin. Menurut standar Eropa, kandungan formalin yang masuk dalam tubuh tidak boleh melebihi 660 ppm (1000 ppm setara 1 mg/liter). Secara visual campuran formalin tidak terlihat, tapi secara kualitatif bisa terdeteksi melalui alat khusus. Namun, untuk mengetahui jumlahnya, harus ada penelitian laboratorium, sehingga formalin tidak bisa disalahgunakan.

Adapun kegunaan formaldehida lainnya adalah:

- Pengawet mayat
- Pembasmi lalat dan serangga pengganggu lainnya.
- Bahan pembuatan sutra sintetis, zat pewarna, cermin, kaca
- Pengeras lapisan gelatin dan kertas dalam dunia Fotografi.
- Bahan pembuatan pupuk dalam bentuk urea.
- Bahan untuk pembuatan produk parfum.
- Bahan pengawet produk kosmetika dan pengeras kuku.
- Pencegah korosi untuk sumur minyak.

- Insektisida dan pembasmi kuman
- Bahan baku pembuatan damar buatan
- Bahan pembuatan plastik dan damar sintetik seperti Galalit dan Bakelit.

Penyalahgunaan senyawa formalin yang sering terjadi di masyarakat, seperti:

- a. Ikan segar : Ikan basah yang warnanya putih bersih, kenyal, insangnya berwarna merah tua (bukan merah segar), awet sampai beberapa hari dan tidak mudah busuk.
- b. Ayam potong : Ayam yang sudah dipotong berwarna putih bersih, awet dan tidak mudah busuk.
- c. Mie basah : Mie basah yang awet sampai beberapa hari dan tidak mudah basi dibandingkan dengan yang tidak mengandung formalin.
- d. Tahu : Tahu yang bentuknya sangat bagus, kenyal, tidak mudah hancur awet beberapa hari dan tidak mudah basi.

2. Etanal atau asetaldehida

- Biasa digunakan sebagai bahan baku untuk membuat senyawa kimia lainnya, seperti asam asetat, aseton, dan etil asetat. Kegunaan asetaldehida lainnya yaitu sebagai:
Bahan untuk membuat karet dan damar buatan
- Bahan untuk membuat asam asetat (Asam Cuka)
- Bahan untuk membuat alkohol.

3. Benzaldehida

Senyawa aldehida yang terdapat di alam merupakan senyawa aromatik pemberi aroma pada buah ceri.

4. Trans-sinamaldehida dalam kayu manis

Digunakan sebagai penambah aroma masakan.

Modul Kimia Organik

Bab 5: Asam karboksilat dan Ester

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa asam karboksilat dan ester

Asam Karboksilat

A. Pendahuluan

Asam karboksilat merupakan senyawa asam dengan gugus fungsi karboksil (COOH). Gugus fungsi karboksil merupakan gabungan dari gugus karbonil (C=O) dengan gugus hidroksil (-OH). Golongan senyawa ini paling awal diselidiki oleh para ilmuwan kimia karena banyak terdapat di alam. Beberapa asam karboksilat biasa yang penting tercantum pada tabel berikut.

Beberapa Asam Karboksilat Biasa yang Penting

| Asam Karboksilat | Sumber atau Penggunaan |
|------------------|---|
| Asam laktat | Dalam susu dan susu masam |
| Asam oksalat | Dalam bayam dan kelembak |
| Asamtartrat | Dalam sari anggur sebagai garam monokalium |
| Asam salisilat | Untuk membuat aspirin dan minyak gandapura |
| Asam tereftalat | Untuk membuat serat poliester, film, dan benda-bendacetakan |
| Asam sitrat | Dalam jeruk dan beri |

Asam karboksilat merupakan senyawa turunan alkana, sehingga cara penamaannya menjadi asam alkanoat.

B. Rumus Umum

Perhatikan rumus struktur beberapa senyawa asam karboksilat pada tabel berikut.

Beberapa Rumus Struktur Senyawa Asam Karboksilat.

| No | Nama | Rumus Struktur | Rumus Molekul | C : H : O |
|----|----------------|--|----------------------------------|-----------|
| 1 | Asam Metanoat | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | CH_2O_2 | 1 : 2 : 2 |
| 2 | Asam Etanoat | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 2 : 4 : 2 |
| 3 | Asam Propanoat | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ | 3 : 6 : 2 |

Berdasarkan tabel terlihat jelas bahwa perbandingan atom C : H selalu 1 : 2, maka rumus umum asam karboksilat (asam alkanoat) adalah $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

C. Tata Nama

Ada dua cara pemberian nama pada asam karboksilat, yaitu:

a. Tata nama trivial

Nama trivial asam karboksilat biasanya didasarkan pada nama sumbernya, bukan berdasarkan strukturnya. Hal ini karena banyaknya asam karboksilat yang telah dikenal orang sejak lama, seperti terlihat pada tabel.

Contoh Penamaan Asam Karboksilat

| Banyaknya atom karbon | Struktur | Nama trivial | terdapatnya dalam alam dan penurunan nama |
|-----------------------|---|--------------|--|
| 1 | HCO_2H | format | semut (<i>L. formica</i>) |
| 2 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | asetat | cuka (<i>L. acetum</i>) |
| 3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | propionat | susu, mentega, keju (Yun: <i>protos</i> , pertama; <i>pion</i> , lemak) |
| 4 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ | butirat | mentega (<i>L. butyrum</i>) |
| 5 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ | valerat | akar valeria (<i>L. valere</i> , menjadi kuat) |
| 6 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ | kaproat | kambing (<i>L. caper</i>) |
| 7 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ | enantat | (Yun: <i>oenanthe</i> , kuncup anggur) |
| 8 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ | kaprilat | kambing |
| 9 | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ | pelargonat | esternya dijumpai dalam <i>Pelargonium roseum</i> , suatu geranium |
| | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ | kaprat | kambing |

b. Menurut sistem IUPAC.

Nama asam alkanoat diturunkan dari nama alkana yang sesuai dengan mengganti akhiran a menjadi oat dan diawali kata asam.

Contoh: Metana \longrightarrow Asam Metanoat

Cara penamaan asam alkanoat adalah:

- Menentukan rantai induk, yaitu rantai C terpanjang yang mengandung gugus karboksil
- Penomoran dimulai dari atom C gugus fungsi (atom C gugus OH selalu menjadi nomor 1 sehingga posisi gugus karboksil tidak perlu dinyatakan).
- Urutan penamaan: Asam(nomor cabang)-(nama cabang)(alkanoat)

D. Sifat asam karboksilat

a. Sifat fisika

- Asam karboksilat mempunyai titik didih lebih tinggi daripada senyawa organik golongan lain yang berat molekulnya sebanding.
- Kelarutan asam karboksilat dalam air lebih besar daripada alkohol, eter, aldehida, dan keton yang berat molekulnya sebanding.
- Kelarutan asam karboksilat dalam air menurun seiring dengan meningkatnya berat molekul.
- Asam karboksilat dengan 1-4 atom karbon dapat larut sempurna dalam air.

b. Sifat kimia

Beberapa sifat asam karboksilat adalah:

- Asam karboksilat merupakan asam lemah. Makin pendek rantai karbon, kekuatan asam makin bertambah.
- Asam karboksilat dapat bereaksi dengan basa menghasilkan garam. Reaksi ini disebut penetralan.
- Asam karboksilat dapat bereaksi dengan alkohol menghasilkan ester.

Reaksi ini dikenal dengan nama reaksi esterifikasi.

- Dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air sehingga pada umumnya mempunyai titik didih tinggi.

- Mulai dari C1 sampai dengan C4 mudah larut dalam air. Makin panjang rantai C-nya makin sukar larut dalam air.
- Adanya cabang akan mempengaruhi derajat keasaman. Cabang alkil akan mengurangi keasaman, sedangkan jika cabangnya atom-atom halogen akan menambah keasaman.

c. Pembuatan

Asam karboksilat dapat dibuat dengan beberapa cara, yaitu:

- 1) Oksidasi alkohol primer atau aldehida dengan suatu oksidator
- 2) Hidrolisis senyawa alkana nitril pada suhu tinggi dan asam kuat

d. Kegunaan

Asam karboksilat banyak dipergunakan dalam kehidupan sehari-hari, di antaranya adalah:

- Asam formiat (asam semut) banyak digunakan dalam industri tekstil, penyamakan kulit, dan di perkebunan karet untuk menggumpalkan lateks (getah pohon karet).
- Asam asetat (asam cuka) sebagai pemberi rasa asam dan sebagai pengawet makanan.
- Sebagai bahan pembuatan ester dengan cara mereaksi-kannya dengan alkohol.
- Asam karboksilat suku tinggi dipergunakan untuk pembuatan sabun jika direaksikan dengan basa, misalnya asam stearat, asam palmitat, dan lain-lain.

ESTER

Dalam kehidupan sehari-hari kita sering mengkonsumsi berbagai macam minuman rasa buah yang mungkin kebanyakan tidak benar-benar berasal dari buah asli tetapi hanya dicampuri essens (aroma buah). Essens terbuat dari senyawa ester yang aromanya bermacam-macam tergantung ester penyusunnya. Beberapa ester dan aroma karakteristiknya sebagaimana tercantum pada tabel di bawah ini.

Beberapa Ester dan Aromanya

| Ester | Aroma Karakteristik |
|------------------|---------------------|
| Etil formiat | Rum |
| n-pentil asetat | Pisang |
| Isopentil asetat | Buah pir |
| n-oktil asetat | Jeruk manis |
| Metil butirat | Apel |
| Etil butirat | Nanas |
| n-propil butirat | Apricot |

Ester atau alkil alkanoat merupakan senyawa karbon turunan asam karboksilat. Ester mempunyai rumus struktur:

a. Rumus Umum

Perhatikan beberapa rumus struktur senyawa ester pada tabel berikut.

| No. | Nama | Rumus Struktur | Rumus Molekul |
|-----|-----------------|--|----------------------------------|
| 1. | Metil metanoat | $\text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ |
| 2. | Metil etanoat | $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_3$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ |
| 3. | Metil propanoat | $\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_3$ | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ |

Dari tabel 4.13 dapat disimpulkan bahwa rumus umum ester adalah $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

b. Tata Nama

Ester mempunyai nama IUPAC alkil alkanoat. Tata nama ester hampir sama dengan tata nama asam karboksilat, tetapi nama asam diganti dengan nama alkil dari R' karena atom H dari gugus -OH diganti dengan gugus alkil.

Dari asam format (HCOOH):

HCOO-CH₃ Metil format

HCOO-CH₂CH₃ Etil format

HCOO-CH₂CH₂CH₃ n-propil format

Dari asamasetat (CH₃COOH):

CH₃COO-CH₃ Metilasetat

CH₃COO-CH₂CH₃ Etilasetat

CH₃COO-CH₂CH₂CH₃ n-propilasetat

c. Isomeri

Ester memiliki dua macam isomeri, yaitu:

- Isomer Struktur

Isomer struktur pada ester dimulai pada ester dengan jumlah atom karbon tiga.

- Isomer Fungsi

Ester dan asam karboksilat merupakan isomer fungsi karena keduanya memiliki rumus molekul yang sama, yaitu C_nH_{2n}O₂.

d. Pembuatan

Ester dapat dibuat dengan beberapa cara, yaitu:

- Mereaksikan asam karboksilat dengan alkohol dalam suasana asam (dalam asam sulfat pekat).
- Mereaksikan perak karboksilat dengan alkil halida.
- Mereaksikan anhidrida asam alkanoat dengan alkohol.
- Mereaksikan halogen asam alkanoat dengan alkohol.

e. Sifat-sifat

Beberapa sifat ester adalah:

- Ester mudah menguap dibandingkan dengan asam atau alkohol pembentuknya.
- Ester berbau harum dan banyak terdapat pada buah-buahan.
- Ester sedikit larut dalam air.
- Titik didih dan titik beku ester lebih rendah daripada asam karboksilat.

f. Sifat Fisik Ester

- Titik didih ester hampir sama dengan titik didih aldehid/keton yang berat molekulnya sebanding.
- Ester dapat larut dalam pelarut organik.
- Ester dengan 3-5 atom karbon dapat larut dalam air.
- Ester yang mudah menguap memiliki bau sedap.

g. Sifat Kimia Ester

- Hidrolisis

Hidrolisis ester akan menghasilkan asam karboksilat dan alkohol.

- Reaksi dengan amonia

Ester bereaksi dengan ammonia dan membentuk amida dan alkohol.

- Transesterifikasi

Ester dapat melakukan reaksi transesterifikasi dengan alkohol sehingga menghasilkan ester yang berbeda. Hasil samping diperoleh alkohol.

- Reaksi dengan pereaksi Grignard

Ester bereaksi dengan pereaksi Grignard membentuk suatu keton.

- Reduksi
Reduksi ester dengan katalis tembaga(II) oksida dan tembaga(II) kromat akan menghasilkan alkohol primer.
- h. Reaksi-reaksi
- Ester mudah direduksi oleh gas hidrogen menjadi alkohol.
 - Ester mudah terhidrolisis oleh air dalam suasana asam menjadi asam karboksilat dan alkohol.
 - Ester mudah terhidrolisis oleh basa kuat menjadi garam karboksilat dan alkohol.
- i. Kegunaan
- Dalam kehidupan sehari-hari ester banyak digunakan, seperti:
 - Ester memiliki bau yang harum (khas), sehingga banyak dipakai sebagai essens buah-buahan.
 - Ester digunakan untuk bahan pembuatan sabun.
 - Ester digunakan untuk pembuatan mentega.
 - Beberapa senyawa ester digunakan sebagai bahan untuk pembuatan benang.

Modul Kimia Organik

Bab 6: Aromatik Sederhana

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa aromatik sederhana

A. Pendahuluan

Benzena merupakan suatu anggota dari kelompok besar senyawa aromatik, yakni senyawa yang *cukup distabilkan oleh delokalisasi elektron*- suatu senyawa aromatik merupakan uluran diperolehnya kestabilan (sifat-sifat struktural yang *pi*. Energi resonansi menimbulkan aromatisitas akan dibahas dengan singkat).



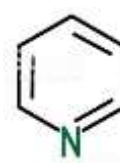
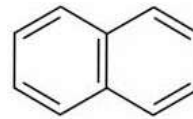
36 Kkal/mol lebih stabil dari pada khayal



61 Kkal/mol lebih stabil dari pada khayal



22 Kkal/mol lebih stabil dari pada khayal



Cara yang paling mudah untuk menentukan apakah suatu senyawa itu aromatik ialah dengan menentukan posisi absorpsi dalam spektrum nomor oleh proton yang terikat pada atom-atom cincin. Proton yang terikat ke arah luar cincin aromatik sangat kurang terperisai dan menyerap jauh ke bawah medan dibandingkan kebanyakan proton, biasanya lebih dari 7 ppm.



CH Aromatik, ppm: Benzena

7,3



Pirimida

7,1-8,5



Naftalena

7,3-7,8

CH sp^2 non-aromatik, ppm:

CH₃CH=CHCH₃

5,3

Meskipun rumus molekul benzene(C₆H₆) ditetapkan segera setelah penemuannya dalam tahun 1825, diperlukan 40 tahun sebelum Kekule mengusulkan struktur heksagonal untuk benzena. Struktur yang mula-mula diusulkan tidak mengandung (karena benzena tidak bereaksi yang karakteristik alkena). Agar taat asas terhadap tetravalensi karbon, Kekule mengusulkan dalam tahun 1872 bahwa benzena mengandung tiga ikatan tunggal dan tiga ikatan rangkap yang berselang-seling. Untuk menerangkan adanya hanya tiga (tiga lima) benzena terdisubstitusi, Kekule menyarankan bahwa cincin benzena berada dalam keseimbangan yang cepat dengan struktur dalam mana ikatan rangkap berada dalam posisi alternatifnya. Gagasan ini bertahan selama 50 tahun sebelum digantikan oleh teori resonansi dan orbital molekul.

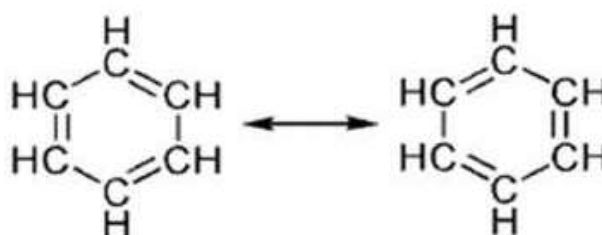
Rumus-rumus Kekule untuk benzena, yang menunjukkan tiga ikatan rangkap dan bukan lingkaran dalam cincin, tidak menjelaskan kestabilan yang unik (dari) cincin benzena. Namun rumus-rumus ini memiliki kelebihan yakni memungkinkan menghitung banyaknya elektron pi dalam sekejap. Sehubungan dengan teori resonansi formula ini sangat berguna; oleh karena itu, rumus Kekule digunakan dalam membahas reaksi-reaksi benzene.

Perhatikan orbital molekul π benzena. Benzena mempunyai enam karbon sp^2 dalam sebuah cincin. Cincin itu datar, dan tiap atom karbon mempunyai sebuah orbital p tegak lurus bidang cincin ini.

Tumpang tindihnya keenam orbital p mengakibatkan terbentuknya enam orbital molekul π . Bila diperhatikan keenam orbital molekul yang mungkin bagi benzena, akan nampak bahwa representasi awal pi aromatik sebagai sesuatu "donat rangkap", barulah mewakili (menyatakan) satu π_1 dari enam orbital molekul itu. Dalam orbital π_1 ini, keenam orbital p dari benzena bersifat sefase (*in phase*) dan tumpang tindih secara sama; orbital ini berenergi terendah karena tak memiliki simpul (*node*) diantara inti karbon. (Fessenden, 1986).

Senyawa aromatik sederhana, merupakan senyawa organik aromatik yang hanya terdiri dari struktur cincin planar berkonjugasi dengan awan elektron π yang berdelokalisasi. Sifat kimianya dicirikan oleh ikatan rangkap terkonjugasi secara sempurna dalam cincin.

Cincin aromatik sederhana dapat berupa senyawa heterosiklik apabila ia mengandung atom bukan karbon. Ia dapat berupa monosiklik seperti benzena, bisiklik seperti naftalena, ataupun polisiklik seperti antrasena. Cincin aromatik monosiklik sederhana biasanya berupa cincin beranggota lima, seperti pirola, ataupun cincin beranggota enam, seperti piridina. Semua senyawa aromatik berdasarkan benzen, C_6H_6 , yang memiliki enam karbon dan simbol. Setiap sudut dari segienam memiliki atom karbon yang terikat dengan hidrogen sebagai berikut:



Berdasarkan rumus molekulnya, C_6H_6 , Para pakar kimia saat itu berpendapat bahwa senyawa ini memiliki ikatan tak jenuh yang lebih banyak dari alkena atau alkuna. Oleh karena itu, diusulkan beberapa rumus struktur benzena seperti:

1. Rumus struktur benzena menurut Kekule

Menurut Friederich August Kekulele, Jerman (1865), struktur benzena dituliskan cincin dengan enam atom karbon yang mengandung tiga buah ikatan tunggal dan tiga buah ikatan rangkap yang berselang-seling. Kerangka atom karbon dalam benzena membentuk segi enam beraturan dengan sudut ikatan sebesar 120° .

Meskipun struktur Kekule merupakan struktur benzena yang dapat diterima, namun ternyata terdapat beberapa kelemahan dalam struktur tersebut. Kelemahan itu diantaranya:

- Pada struktur Kekule, benzena digambarkan memiliki 3 ikatan rangkap yang seharusnya mudah mengalami adisi seperti etana, heksana dan senyawa dengan ikatan karbon rangka dua lainnya. Tetapi pada kenyataannya benzena sukar diadisi dan lebih mudah disubstitusi.
- Bentuk benzena adalah molekul planar (semua atom berada pada satu bidang datar), dan hal itu sesuai dengan struktur Kekule. Yang menjadi masalah adalah ikatan tunggal dan rangkap dari karbon memiliki panjang yang berbeda.

| | |
|-----|----------|
| C-C | 0.154 nm |
| C=C | 0.134 nm |

Artinya bentuk heksagon akan menjadi tidak beraturan jika menggunakan struktur Kekule, dengan sisi yang panjang dan pendek secara bergantian. Pada benzena yang sebenarnya semua ikatan memiliki panjang yang sama yaitu diantara panjang C-C dan C=C disekitar 0.139 nm. Benzen yang sebenarnya berbentuk segienam sama sisi.

- Benzen yang sebenarnya lebih stabil dari benzena yang struktur yang diperkirakan Kekulele. Kestabilan ini dapat dijelaskan berdasarkan perubahan entalpi pada hidrogenasi. Hidrogenasi adalah penambahan oksigen pada sesuatu. Untuk mendapatkan perbandingan yang baik dengan benzen, maka benzena akan dibandingkan dengan sikloheksen C_6H_{10} . Sikloheksen adalah senyawa siklikheksena yang mengandung satu ikatan rangkap dua.

2. Teori resonansi

Pada tahun 1931, Linus Pauling membuat suatu teori yang dikenal dengan Teori Hibrida Resonansi/ Teori Resonansi. Teori ini merumuskan struktur benzena sebagai suatu struktur yang berada diantara dua struktur Kekule yang memungkinkan, sehingga ikatan rangkap pada benzena tidak nyata, berbeda dengan teori Kekule yang menyatakan bahwa tiga ikatan rangkap pada benzena berpindah secara cepat.

Menurut model ikatan valensi, benzena dinyatakan sebagai hibrida resonansi dari dua struktur penyumbang yang ekuivalen, yang dikenal dengan struktur Kekule. Masing-masing struktur Kekule memberikan sumbangan yang sama terhadap hibrida resonansi, yang berarti bahwa ikatan-ikatan C-C bukan ikatan tunggal dan juga bukan ikatan rangkap melainkan di antara keduanya.

Menurut teori resonansi, semakin banyak struktur penyumbang yang dapat dituliskan untuk suatu senyawa, semakin stabil senyawa tersebut. Benzena adalah hibrida dari 2 struktur penyumbang yang ekuivalen, dan dengan demikian suatu hibrida lebih stabil daripada masing-masing struktur penyumbang.

B. Sifat-sifat senyawa aromatik

1. Sifat Fisik :
 - a. Zat cair tidak berwarna
 - b. Memiliki bau yang khas
 - c. Mudah menguap
 - d. Benzena digunakan sebagai pelarut
 - e. Tidak larut dalam pelarut polar seperti air, tetapi larut dalam pelarut yang kurang polar atau nonpolar, seperti eter dan tetraklorometana
 - f. Larut dalam berbagai pelarut organik
 - g. Benzena dapat membentuk campuran azeotrop dengan air
 - h. Titik leleh: 5,5 derajat Celcius
 - i. Titik didih: 80 derajat Celcius
 - j. Densitas: 0,88
 - k. Senyawa nya berupa senyawa lingkar atau siklis
 - l. Terjadi resonansi (pergerakan elektron di dalam molekul)
 - m. Terjadi delokalisasi elektron pada struktur benzena
2. Sifat Kimia :
 - a. Bersifat toksik-karsinogenik
 - b. Senyawa nonpolar
 - c. Tidak begitu reaktif, namun mudah terbakar dengan menghasilkan banyak jelaga (butiran arang yang halus)
 - d. lebih mudah mengalami reaksi substitusi daripada adisi (untuk mengetahui beberapa reaksi substitusi pada benzen)
 - e. walaupun sukar diadisi tetapi benzena masih dapat diadisi dengan katalis yang tepat, misalnya: Adisi dengan hidrogen dengan katalis Ni/PT halus, adisi dengan Cl₂ atau Br₂ di bawah sinar matahari
 - f. Sukar dioksidasi dengan senyawa oksidator seperti KMnO₄, K₂Cr₂O₇ dan lain-lain
 - g. Reaksi pada benzena harus menggunakan katalis karena kestabilan molekul benzena.

C. Syarat senyawa aromatik

Aromatisitas adalah sebuah sifat kimia dimana sebuah cincin terkonjugasi yang ikatannya terdiri dari ikatan tidak jenuh, pasangan tunggal, atau orbit kosong menunjukkan stabilitas yang lebih kuat dibandingkan stabilitas sebuah sistem yang hanya terdiri dari konjugasi. Aromatis juga bisa dianggap sebagai manifestasi dari delokalisasi siklik dan resonansi.

Syarat-Syarat Aromatis:

1. Molekul harus berbentuk siklik dan datar.

2. Setiap atom pada cincin tersebut harus mempunyai orbital π , tegak lurus pada bidang cincin.
3. Molekul haruslah planar.
4. Jumlah elektron π molekul haruslah ganjil dan memenuhi kaidah Huckel: $(4n+2)$ elektron .
5. Molekul-molekul yang mengandung $4n$ elektron π adalah antiaromatik.

Senyawa aromatis terdiri dari beberapa kategori yaitu:

1. Benzene
2. Furan
3. Nalena
4. Antrasena
5. Kuinazolina
6. Asam Benzoate
7. Adrenalin
8. Benzaldehida
9. Benzilbromida
10. Dilapiola
11. Estragola
12. Ftalimida
13. Gugus Fenil
14. Isoksazola
15. Mangostin
16. Pirola
17. Plumbagin
18. Polietilena
19. Tereftalat
20. Purin

D. Penerapan senyawa aromatik dalam kehidupan sehari-hari

Benzena merupakan salah satu zat kimia yang paling aplikatif. Banyak kegunaan benzena yang sangat bermanfaat bagi kehidupan sehari-hari. Kegunaan benzena yang terpenting adalah sebagai pelarut dan sebagai bahan baku pembuatan senyawa-senyawa aromatik lainnya yang merupakan senyawa turunan benzene. Masing-masing dari senyawa turunan benzena tersebut memiliki kegunaan yang beragam bagi kehidupan manusia. Berikut ini beberapa senyawa turunan benzene dan kegunaannya:

1. Toluena

Toluena digunakan sebagai pelarut dan sebagai bahan dasar untuk membuat TNT (trinitotoluena), senyawa yang digunakan sebagai bahan peledak (dinamit).

2. Stirena

Stirena digunakan sebagai bahan dasar pembuatan polimer sintetik polistirena melalui proses polimerisasi. Polistirena banyak digunakan untuk membuat isolator listrik, boneka, sol sepatu serta piring dan cangkir.

3. Anilina

Anilina merupakan bahan dasar untuk pembuatan zat-zat warna diazo. Anilina dapat diubah menjadi garam diazonium dengan bantuan asam nitrit dan asam klorida.

4. Benzaldehida

Benzaldehida digunakan sebagai zat pengawet serta bahan baku pembuatan parfum karena memiliki bau yang khas. Benzaldehida dapat berkondensasi dengan asetaldehida (etanal), untuk menghasilkan sinamaldehida (minyak kayu manis).

5. Fenol

Dalam kehidupan sehari-hari fenol dikenal sebagai karbol atau lisol yang berfungsi sebagai zat disinfektan.

6. Asam benzoat dan turunannya

Terdapat beberapa turunan dari asam benzoate yang tanpa kita sadari sering kita gunakan, diantaranya adalah:

- **Asam asetil salisit** atau lebih dikenal dengan sebutan aspirin atau asetosal yang biasa digunakan sebagai obat penghilang rasa sakit (analgesik) dan penurun panas (antipiretik). Oleh karena itu aspirin juga digunakan sebagai obat sakit kepala, sakit gigi, demam dan sakit jantung. Penggunaan dalam jangka panjang dapat menyebabkan iritasi lapisan mukosa pada lambung sehingga menimbulkan sakit maag, gangguan ginjal, alergi, dan asma.
- **Natrium benzoat** yang biasa digunakan sebagai pengawet makanan dalam kaleng.
- **Metil salisilat** adalah komponen utama obat gosok atau minyak angin.
- **Asam tereftalat** merupakan bahan serat sintetik polyester.
- **Parasetamol** (asetaminofen) memiliki fungsi yang sama dengan aspirin tetapi lebih aman bagi lambung. Hampir semua obat yang beredar dipasaran menggunakan zat aktif parasetamol. Penggunaan parasetamol yang berlebihan dapat menimbulkan gangguan ginjal dan hati.

E. Tata nama benzena

1. Benzena Monosubstitusi

Benzena monosubstitusi yang tidak memiliki nama umum yang diterima oleh IUPAC dinamakan sebagai turunan benzena.

Sistem IUPAC tetap memakai nama umum untuk beberapa benzena monosubstitusi misalnya toluena (bukan metilbenzena), kumena (bukan isopropilbenzena), dan stirena (bukan feniletana) dll.

2. Benzena Disubstitusi

Apabila benzena mengikat dua substituen, maka nama substituen dan letak substituen harus dituliskan. Ada 3 isomer yang mungkin untuk benzena yang tersubstitusi oleh dua gugus. Penamaan digunakan nama orto (1,2-); meta (1,3-); para (1,4-). Jika salah satu diantara dua substituen yang terikat pada cincin benzena memberikan nama khusus, seperti misalnya pada toluena dan anilina, maka senyawanya diberi nama sebagai turunan dari nama khusus tersebut. Perlu diingat bahwa substituen yang memberikan nama khusus tersebut dianggap menempati posisi nomor 1.

3. Benzena Polisubstitusi

Apabila terdapat tiga atau lebih substituen terikat pada cincin benzena, maka posisinya masing-masing ditunjukkan dengan nomor. Jika salah satu substituen memberikan nama khusus, maka diberi nama sebagai turunan dari nama khusus tersebut. Jika semua substituen tidak memberikan nama khusus, posisinya dinyatakan dengan nomor dan diurutkan sesuai urutan abjad, dan diakhiri dengan nama benzena.

F. Reaksi-reaksi pada benzena

1. Benzena merupakan senyawa yang kaya akan elektron, sehingga jenis reaksi yang akan menyerang cincin benzena adalah reaksi yang suka elektron. Pereaksi seperti ini disebut elektrofил. Contohnya adalah golongan halogen dan H_2SO_4 .
2. Halogenasi
Halogenasi merupakan reaksi substitusi atom H pada benzena oleh golongan halogen seperti F, Cl, Br, I. Pada reaksi ini atom H digantikan oleh atom dari golongan halogen dengan bantuan katalis besi (III) halida. Jika halogennya Cl maka katalis yang digunakan adalah FeCl_3 .
3. Nitrasi
Nitrasi merupakan reaksi substitusi atom H pada benzena oleh gugus nitro. Reaksi ini terjadi dengan mereaksikan benzena dengan asam nitrat (HNO_3) pekat dengan bantuan H_2SO_4 sebagai katalis.
4. Sulfonasi
Sulfonasi merupakan reaksi substitusi atom H pada benzena oleh gugus sulfonat. Reaksi ini terjadi apabila benzena dipanaskan dengan asam sulfat pekat sebagai pereaksi.

Modul Kimia Organik

Bab 7: Amina

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa amina

A. Struktur dan Tata Nama Senyawa Amina

Amina adalah suatu senyawa yang mengandung gugusan amino (NH_2 , NHR , dan NR_2). Gugusan amino mengandung nitrogen terikat kepada satu sampai tiga atom karbon (tetapi bukan gugusan karbonil) dan sejumlah atom hidrogen (tidak ada, satu atau dua). Apabila salah satu atom karbon yang terikat pada atom nitrogen adalah karbon karbonil, senyawa adalah amida bukan amina.

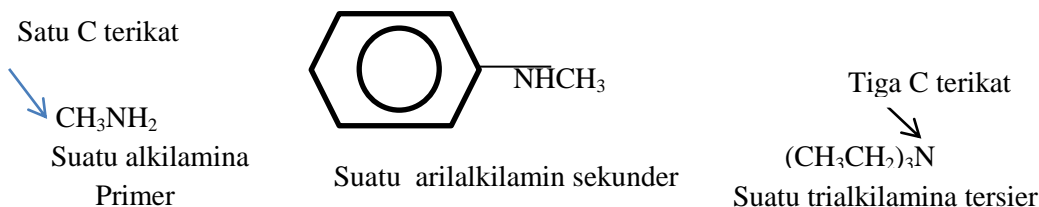
Rumus umum untuk Amina :



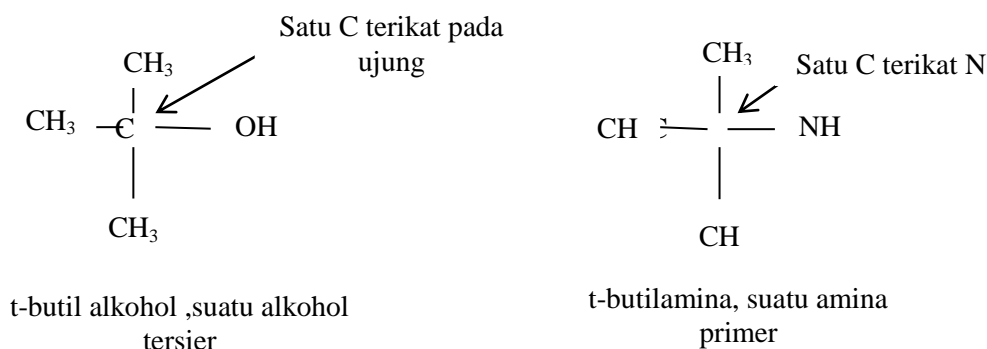
(dimana R dapat berupa alkil atau aril)

Amina sangat penting dalam biokimia. misalnya, serotonin, suatu senyawa yang didapat dalam sistem susunan syaraf, mengirimkan impuls syaraf dan mengerutkan pembuluh darah. Histamin adalah senyawa yang bertanggung jawab pada gejala alergi.

Dalam hal ini, klasifikasi dan penggunaan tatanama senyawa amina yaitu dapat dikelompokkan sebagai primer, sekunder, atau tersier, menurut banyaknya substituen alkil atau aril yang terikat pada nitrogen.



Perhatikan bahwa klasifikasi ini berbeda dari alkil halida atau alkohol. Klasifikasi halida dan alkohol berdasarkan banyaknya gugus yang terikat pada karbon yang memiliki halida atau gugus hidroksil itu.

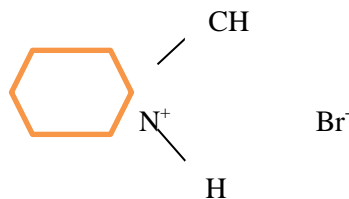


Suatu nitrogen amina dapat memiliki empat gugus atau atom yang terikat padanya, dalam hal ini nitrogen itu merupakan bagian dari suatu ion positif. Senyawa- Senyawa ion ini terbagi dalam dua kategori. Jika satu atau lebih yang terikat ialah H, maka senyawa itu disebut garam amina. jika keempat gugus itu alkil atau aril (tidak ada H pada N), maka senyawa itu disebut garam ammonium kuartener.

- Garam Amina

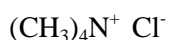


dimetilamonium klorida
garam dari suatu amina
sekunder



N-metilpiperdinium
bromida garam dari suatu
amina tersier

- Garam ammonium kuartener

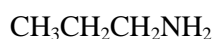


Tetrametilamonium
klorida

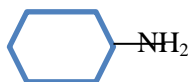


Asetikolina klorida terlibat dalam
transmisi impuls syaraf

Amina sederhana biasanya diberi nama berdasarkan sistem gugus fungsional. Gugus alkil atau aril disebut lebih dulu, kemudian ditambahkan akhiran amina.



Propilamina

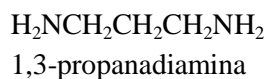


sikloheksilamina

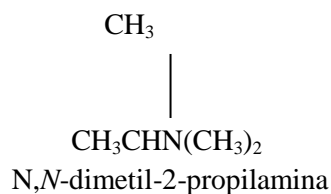
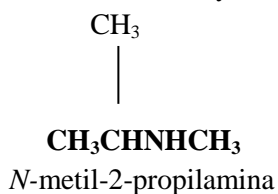


dietilamina

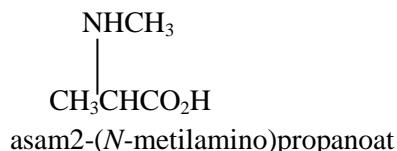
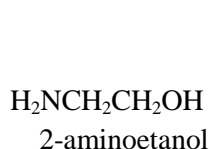
Diamina diberi nama alkana induknya (dengan angka awalan yang sesuai), yang diikuti dengan akhiran –diamina.



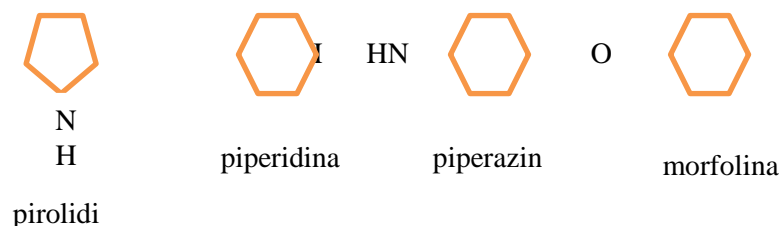
Jika lebih dari satu tipe gugus alkil terikat pada nitrogen, gugus alkil terbesar dianggap sebagai induk. Gugus alkil tambah dinyatakan dengan awalan N-alkil.



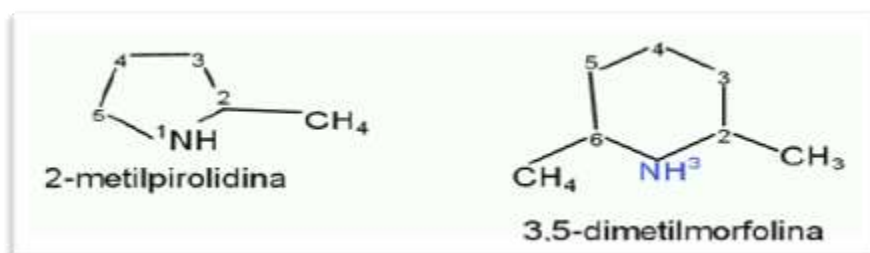
Jika terdapat kefungsionalan yang memiliki prioritas tatanama yang lebih tinggi maka digunakan awalan **amino**.



Sifat kimia amina heterosiklik nonaromatik mirip dengan sifat kimia amina rantai terbuka padananya. Meskipun senyawa heterosiklik aromatik akan dibahas dalam bab berikutnya, sifat kimia heterosiklik nitrogen nonamomatik akan dicakup dari bab ini. Senyawa yang lazim dijumpai dari kelas ini biasanya mempunyai nama individu.

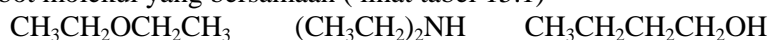


Dalam memori cincin heterosiklik, heteroatom dianggap berposisi 1. Oksigen lebih diprioritaskan daripada nitrogen.



B. Sifat Fisis Senyawa Amina

Seperti disebut dalam Bab1 jilid 1, amina membentuk ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen $\text{N}-\text{HN}$ lebih lemah daripada ikatan hidrogen $\text{O}-\text{HO}$ karena N kurang elektronegatif dibandingkan dengan O dan karena itu ikatan NH kurang polar. Pengikatan hidrogen yang lemah antara molekul Amina menyebabkan titik didihnya berada di antara titik didih senyawa tanpa ikatan hidrogen (seperti alkana atau eter) dan senyawa berikatan hidrogen kuat (seperti alkohol) dengan bobot molekul yang bersamaan (lihat tabel 15.1)



t.d. $34,5^\circ\text{C}$

t.d. 56°C

t.d. 117°C

Karena tidak mempunyai ikatan NH , amina tersier dalam bentuk cairan murni tidak dapat membentuk ikatan hidrogen. titik didih Amina tersier lebih rendah daripada Amina primer atau sekunder yang bobot molekulnya sepadan, dan titik didihnya lebih dekat ke titik didih alkana yang bobot molekulnya bersamaan.

Amina berbobot Amina berbobot molekul rendah larut dalam air karena membentuk ikatan hidrogen dengan air. Amina tersier maupun Amina sekunder dan primer dapat membentuk ikatan

Tabel Sifat fisis beberapa amina

| Nama | Struktur | T.d $^\circ\text{C}$ | Kelarutan dalam air |
|---------------|--|----------------------|---------------------|
| Metilamina | CH_3NH_2 | -6,3 | ∞ |
| Dimetilamina | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ | 7,5 | ∞ |
| Trimetilamina | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ | 3 | ∞ |
| Etilamina | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 17 | ∞ |
| Benzilamina | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 185 | ∞ |
| Aniline | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | 184 | 3,7 g/100 ml |

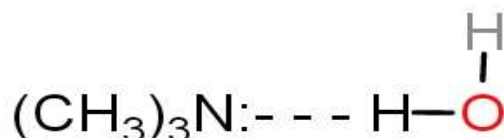
Titik didih dari amina yang mengandung suatu ikatan $\text{N}-\text{H}$ adalah ditengah-tengah antara alkane(tidak da ikatan hidrogen) dan alcohol (ikatan hydrogen kuat).

| | Propana | Etilamina | Etanol |
|-----------------------------|---------|-----------|--------|
| Berat Rumus | 44 | 45 | 46 |
| Titik Didih (C') | -42 | 17 | 78,5 |

Titik didih dari amina yang tidak mengandung ikatan N-H, jadi tidak mempunyai ikatan hydrogen, lebih rendah dari amina yang mempunyai ikatan hydrogen. Trimetilamina mendidih pada temperatur lebih rendah dari pada etilmetil amina.

Karena amina dapat membentuk ikatan hydrogen yang kuat dengan hydrogen dalam air, amina yang mempunyai rumus berat rendah, larut dalam air sama seperti alkohol.

Amina yang berbobot molekul rendah akan larut dalam air karena membentuk ikatan hydrogen dengan air. Amina tersier maupun Amina sekunder dan primer dapat membentuk ikatan Hidrogen karena memiliki pasangan elektron menyendiri yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan hydrogen dengan air.



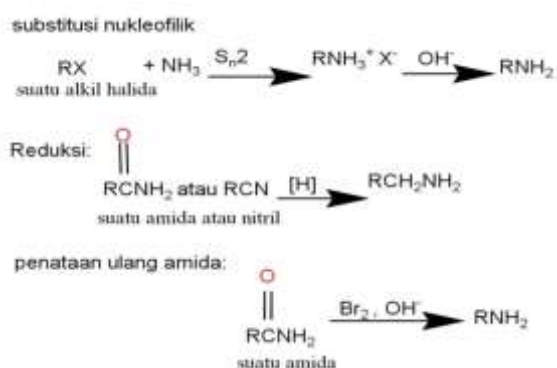
Amina atsiri mempunyai bau yang sangat khas dan biasanya merangsang. bau metilana mirip dengan bau ammonia, trimetilamina berbau seperti ikan salem laut yang sudah mati, dan piperidina berbau seperti ikan tawar mati. Arilamina tidak berbau busuk alkilamina, tetapi arilamina seperti anilina bersifat racun dan terutama berbahaya karena dapat terserap menembus kulit. Beberapa, seperti B-naftilamina bersifat karsinogen.



Garam dan garam amonium kuartener bersifat seperti garam anorganik titik lebih tinggi, larut dalam air dan tidak berbau.

C. Reaksi pembuatan

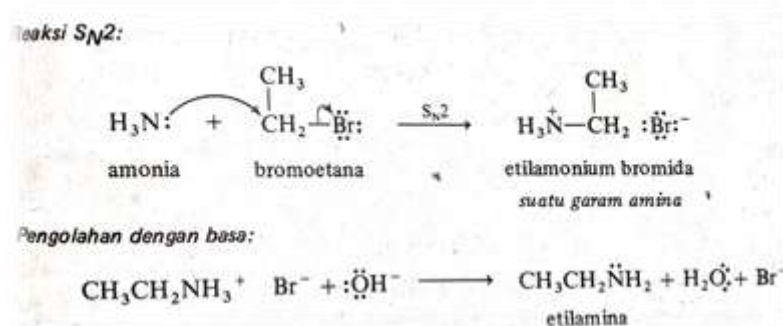
Teknik pembuatan Amina dapat dibagi ke dalam tiga kategori umum. tiap kategori akan dibahas bergiliran.



1. Sintesis Dengan Reaksi Substitusi

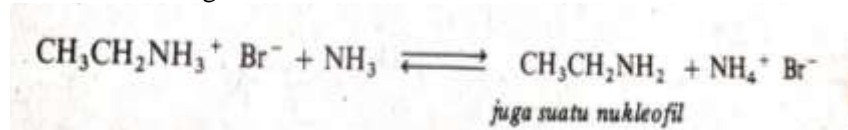
Reaksi Amina dan alkil Halida. Amonia atau Amina mengembang pasangan elektron menyendiri dan dapat bertindak sebagai suatu nukleofil dalam suatu reaksi substitusi dengan suatu alkil Halida. Reaksi suatu nukleofil hidrogen serupa dengan reaksi setiap nukleofil lainnya dengan RX. Produk reaksi dengan amonia atau suatu Amina adalah

suatu garam Amina. Amina bebas dapat diperoleh dengan mengolah garam Amina ini dengan suatu basa seperti NaOH.

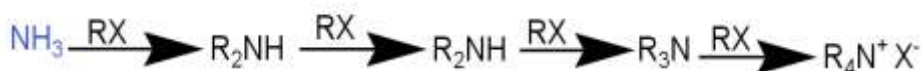


Urutan kereaktifan alkil Halida adalah khas reaksi S_N2 : $\text{CH}_3\text{X} > \text{primer} > \text{sekunder}$. Alkil Halida tersier tidak bereaksi substitusi dengan amonia atau Amina diperoleh produk eliminasi.

Kekurangan utama jalur ke Amina ini ialah bahwa garam Amina produk dapat mempertukarkan Proton dengan amonia atau Amina awal.



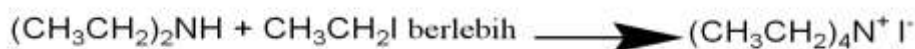
Pertukaran Proton Ini menghasilkan dua nukleofil atau lebih, yang bersaing dalam reaksi dengan alkil Halida. inilah sebabnya Mengapa seringkali diperoleh campuran mono-, di dan Tri alkil-amina serta garam amonium kuartener dari suatu reaksi antara amonia dan suatu alkil Halida.



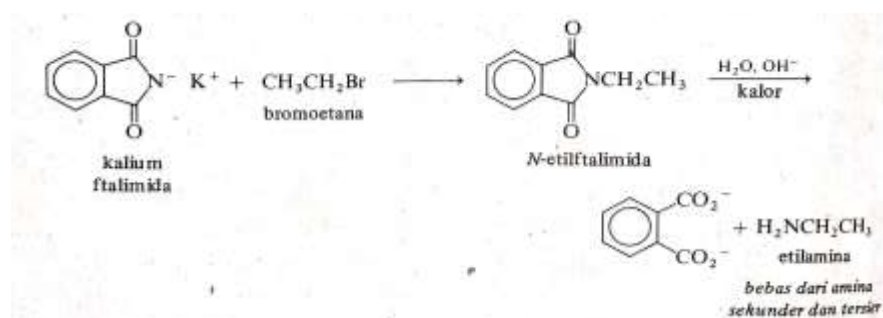
Jika Amina itu sangat murah atau jika digunakan ammonia, dapatlah digunakan dengan sangat berlebihan agar diperoleh monoalkilasi. Dalam hal ini RX lebih diinginkan untuk bertubrukan dengan molekul pereaksi dan bukannya dengan molekul produk alkilasi. dalam contoh berikut, amonia berlebihan menyebabkan produk utama ialah Amina primer.



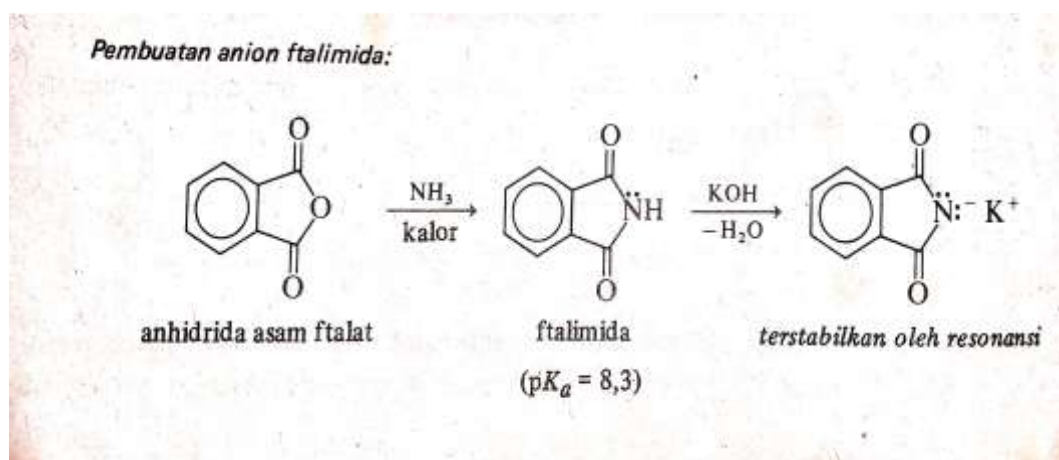
Jika diinginkan garam amonium kuarterner, hendak nya digunakan alkil ha berlebih.



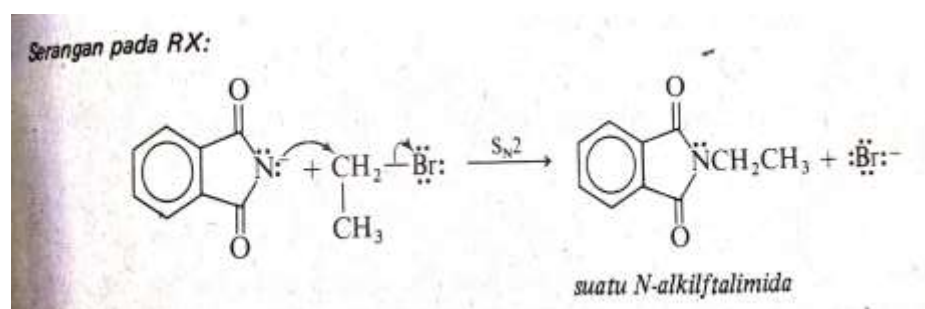
Sintesis Ftalimida Gabriel, suatu sintesis yang menghasilkan Amina primer tanpa Amina sekunder dan tersier ialah sintesis Ftalimida Gabriel. Tahap pertama dalam rentetan reaksi ini ialah suatu reaksi S_N2 dengan anion Ftalimida sebagai nukleofil. Amina itu kemudian diperoleh dengan mengidrolisis Ftalimida tersubstitusi.



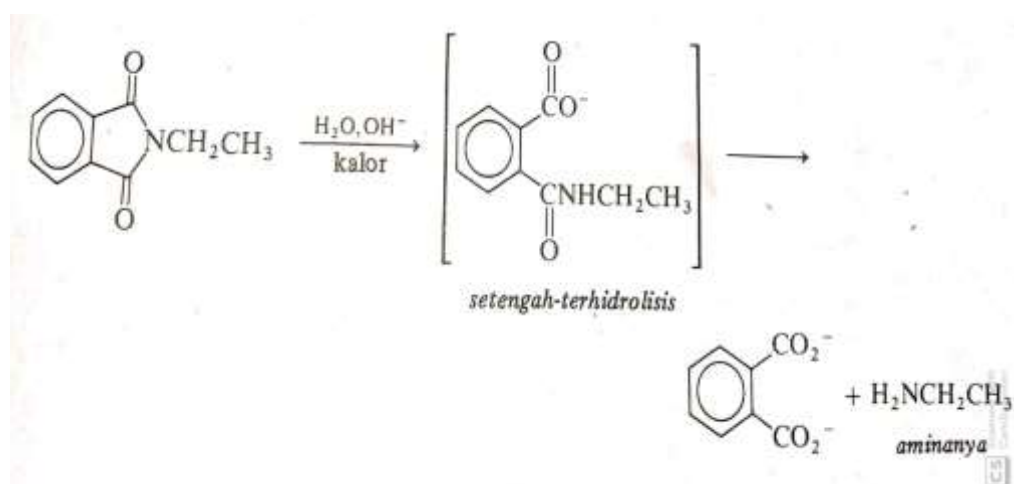
Ftalamida dibuat dengan memanaskan anhidrida asam ftalat dengan amonia. Garm kalium dibuat dengan mengolah ftalimida dengan KOH. Biasanya proton tidak dapat begitu saja direbut dari nitrogen amida. Namun seperti dengan senyawa dikarbonil- β lain, imida bersifat asam karena anionnya terstabilkan



Setelah kalium ftalimida dibuat, imida ini direaksikan dengan suatu alkil halida. Nitrogennyalah, bukan oksigennya, yang menyerang karbon alkil halida karena nitrogen itu lebih nukleofilik daripada oksigen.

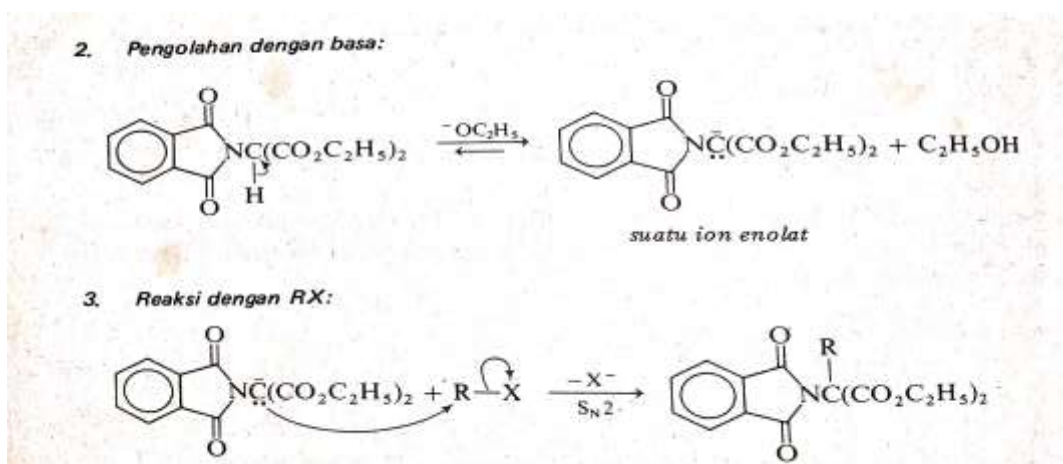
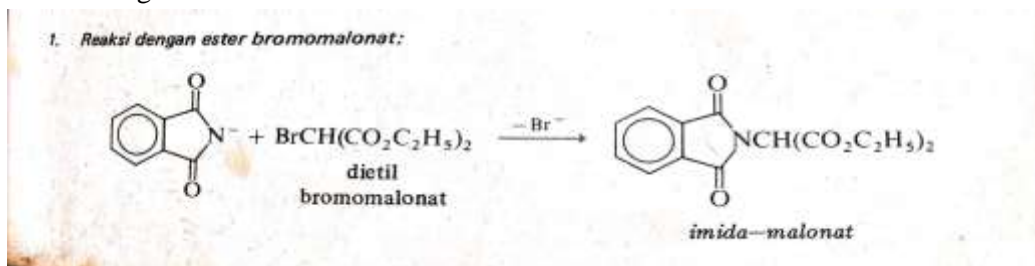


Akhirnya, alkil ftalimida hidrolisis. Reaksi ini hanya sekedar hidrolisis suatu amida (Sub-Bab 13-8C).

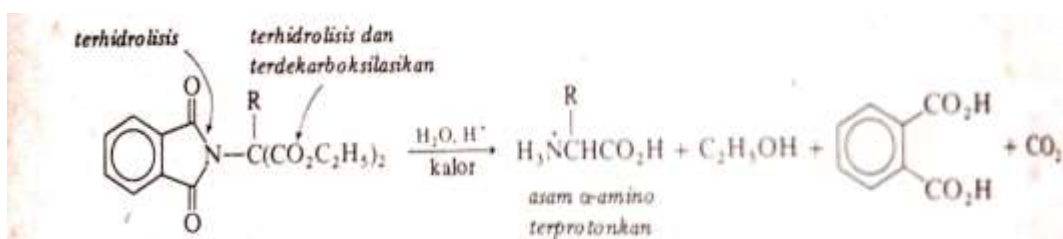


Suatu variasi yang cerdas dari sintesis ftalimida Gabriel digunakan untuk membuat asam- α -amino, satuan pembangun protein. Rentetan reaksi ini adalah : a. pengolahan kalium ftalimida dengan dietil bromomalonat; b. pengolahan imida-malonat dengan basa untuk membuat hydrogen- α -nya; c. pengolahan dengan RX, yang memberikan suatu reaksi alkilasi ester malonat yang khas.

1. Reaksi dengan ester bromomalonat

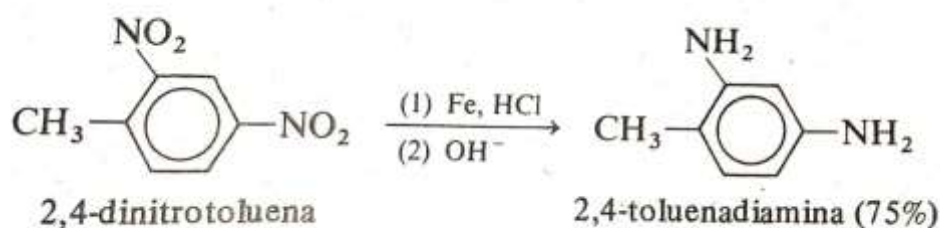


Hidrolisis asam menghasilkan hidrolisis imida dan diester ditambah dengan dekarboksilasi dwiasamnya. Produknya ialah asam amino terpotongan.

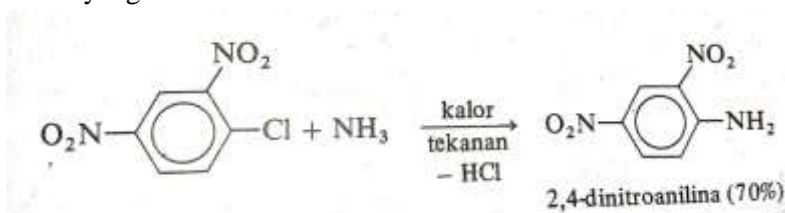


2. Sintesis dengan reduksi

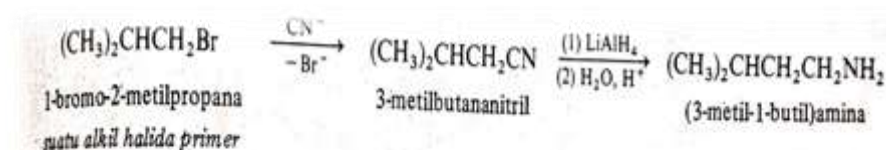
Reaksi reduksi sering memberikan jalur keamina tanpa merepotkan. Reduksi senyawa nitro aromatik menjadi arilamina telah dibahas dalam Sub-Bab 10.14, jilid



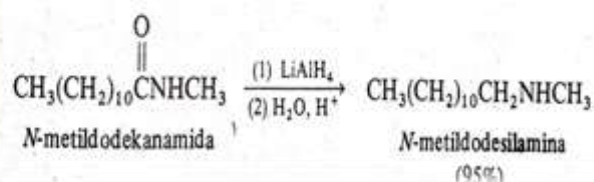
Beberapa arilamina dapat disintesis oleh reaksi amonia atau amina dengan aril halida yang teraktifkan.



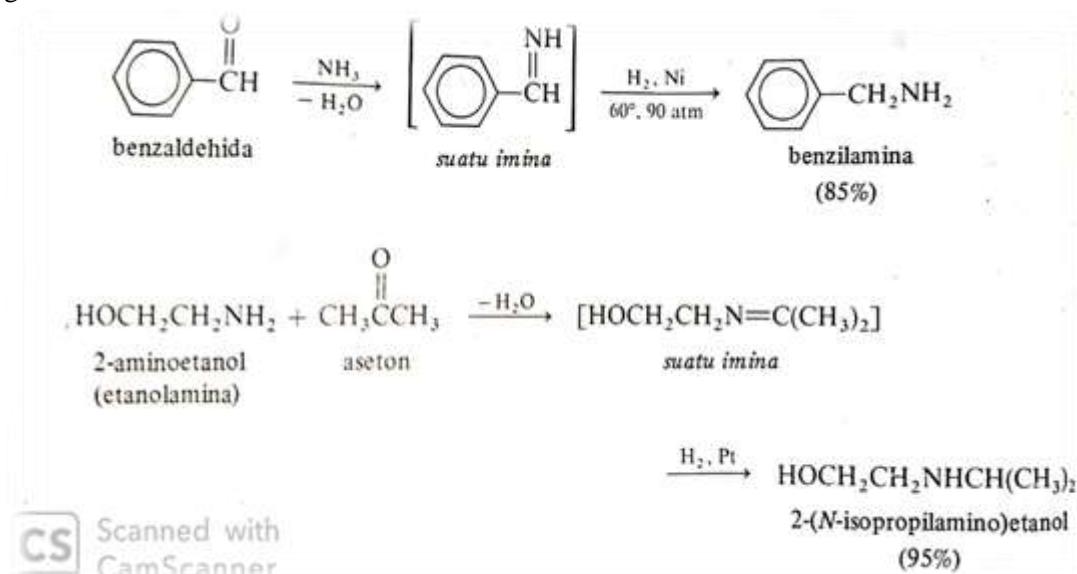
Nitril menjalani hidrogenasi katalitik atau reduksi dengan LiAlH_4 untuk menghasilkan amina primer dengan tipe RCH_2NH_2 dengan rendemen sekitar 70%. Nitril diperoleh dari alkil halide, oleh karena itu suatu sintesis nitril adalah suatu teknik memperpanjang suatu rantai karbon maupun pembuatan suatu amina.



Amida juga menghasilkan amina bila diolah dengan zat pereduksi:

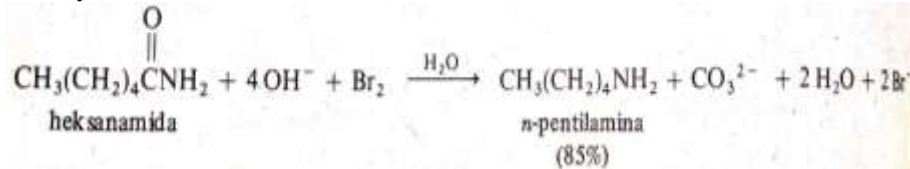


Amina reduktif, suatu reaksi yang mengubah keton atau aldehida menjadi amina primer, telah dibahas dalam sub-bab 11.7D. reaksi ini jauh lebih baik daripada reaksi antara R_2CHBr dan NH_3 dalam mensintesis amina dengan tipe R_2CHNH_2 , karena reaksi kedua ini dapat menghasilkan produk eliminasi. Amina sekunder dan tersier dapat juga disintesis dengan aminasi reduktif, jika digunakan amina primer atau sekunder, sebagai ganti amonia.



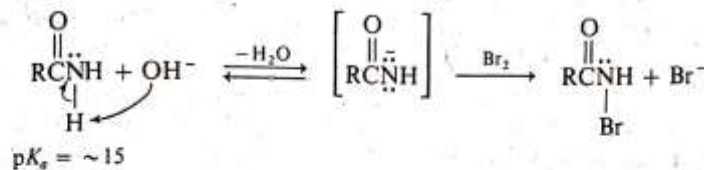
3. Penataan ulang amida

Bila suatu Amida tak tersubstitusi (RCONH_2) diolah dengan suatu larutan Brom dalam air dan bersifat basa, Amida ini akan mengalami penataan ulang dan menghasilkan suatu Amina. Reaksi ini disebut penataan ulang Hofmann. Perhatikan bahwa gugus karbonil terlepas sebagai CO_3^{2-} , Oleh karena itu Amina tersebut mengandung satu karbon berkurang dibandingkan dengan karbon Amida awalnya.

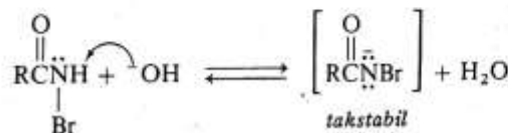


Karena gugus karbonil tampaknya direbut dari bagian-bagian dalam molekul, menarik untuk memperhatikan mekanisme penataan ulang Hofmann. Reaksi berlangsung dengan sederetan tahap yang berlainan. tahap 1 adalah brominasi pada nitrogen. Tahap2 lepasnya Proton dari nitrogen dan menghasilkan suatu anion yang takstabil. Tahap penataan ulang adalah tahap 3 dalam deret itu. perhatikan bahwa penataan ulang ini merupakan suatu geseran $-1,2$ yang sangat mirip dengan apa yang terjadi dalam penataan ulang karbokation. Hasil penataan ulang itu adalah suatu isosianat, yang stabil pada beberapa kondisi, tetapi tidak stabil dalam basa berair. Dalam basa berair, isosianat mengalami hidrolisis menjadi suatu Amina dan ion karbonat.

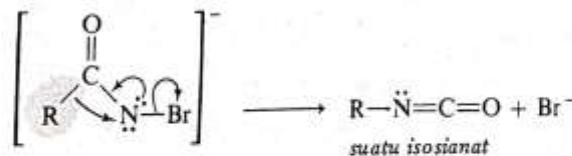
Tahap 1 (brominasi N):



Tahap 2 (ekstraksi H^+ oleh OH^-):



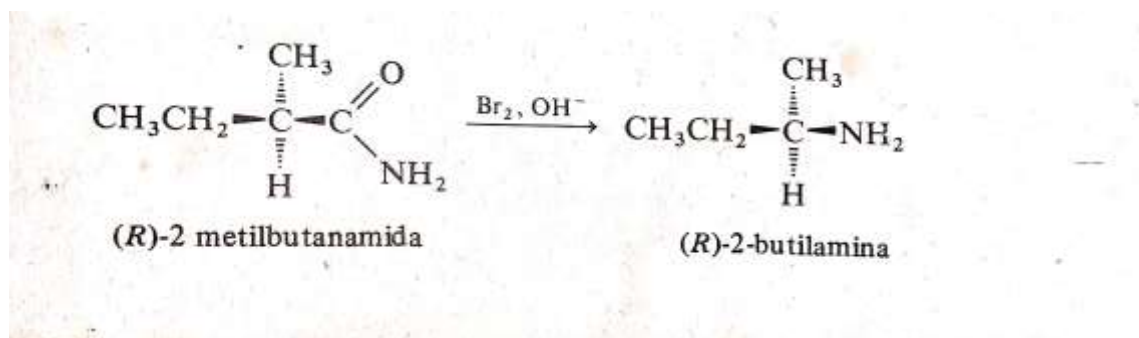
Tahap 3 (pemukaran Br^- oleh $R-$, suatu geseran-1,2):



Tahap 4 (hidrolisis isosianat):



Dijumpai bahwa penataan ulang hofmann berlangsung dengan konfigurasi dipertahankan pada karbon α dari Amida. bukti ini mendorong dugaan bahwa tahap penataan ulang mempunyai keadaan transisi bertitian (bridged).



Keuntungan penataan ulang Hofmann ialah bahwa rendemen Amina primer murni adalah baik. reaksi ini merupakan jalur terbaik ke suatu Amina primer yang mengandung suatu gugus akil tersier, seperti $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$.

D. Penggunaan Amina Dalam Sintesis

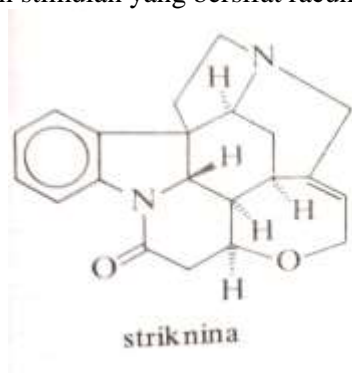
Sintesis senyawa yang mengandung nitrogen mendapatkan perhatian khusus dari para ahli kimia organik yang berkecimpung dalam farmakologi dan ilmu pengetahuan biologis lainnya, karena banyak biomolekul yang mengandung nitrogen. Sebagian besar reaksi yang digunakan untuk mensintesis senyawa nitrogen dari Amina telah dibahas dalam bab – bab lain buku ini.

Banyak reaksi Amina adalah hasil serangan nukleofilik oleh elektron menyendiri dari hidrogen Amina. reaksi substitusi suatu Amina dengan suatu alkil Halida adalah satu contoh dari Amina yang bertindak sebagai suatu nukleofil. Amina dapat juga digunakan sebagai nukleofil dalam reaksi substitusi asil nukleofilik. Jika derivat asam karboksilat merupakan reagensia karbonilnya, maka diperoleh amida sebagai produk. Jika pereaksi karbonil berupa aldehida atau keton, produknya adalah suatu Imina (dari Amina primer, RNH_2) atau suatu enamina (dari suatu Amina sekunder, R_2NH). reaksi Amina diringkaskan dalam tabel 15.5.

| Reaksi | Produk | Sub-Bab rujukan |
|---|---|-----------------|
| $\text{R}_3\text{N} + \text{R}'\text{X} \longrightarrow \text{R}_3\text{NR}' \text{X}^-$ | garam amina atau garam amonium kuaterner | 15.5A |
| $\text{R}_2\text{NH} + \text{R}'\text{C}(=\text{O})\text{Cl} \longrightarrow \text{R}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$ | amida^a | 13.3C, 15.8 |
| $\text{RNH}_2 \text{ primer} + \text{R}'_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{RN}=\text{CR}'_2$ | imina | 11.6A |
| $\text{R}_2\text{NH} \text{ sekunder} + \text{R}'_2\text{C}(=\text{O})\text{CHCR}' \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}'_2\text{C}(\text{NR}_2)=\text{CR}'$ | enamina^b | 11.6B |
| $\text{ArNH}_2 \xrightarrow[0^\circ]{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{ArN}_2^+ \text{Cl}^-$ | garam arildiazonium^{c,d} | 10.15, 15.9 |
| $\text{R}_2\text{CHCR}_2\text{NR}'_2 \xrightarrow[(3) \text{kalor}]{(1) \text{CH}_3\text{I}, (2) \text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}} \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ | alkena | 15.10 |

Pengubahan suatu gugus Amina menjadi suatu gugus pergi yang baik ($-N_2^+$ atau $-NR_3^+ OH^-$) merupakan suatu teknik sintetik lain. eliminasi Hoffman dari amonium kuartener hidroksida, lebih berguna sebagai suatu alat analitis dari pada suatu alat sintetik, karena dihasilkan campuran alkena. (juga, suatu reaksi eliminasi alkil halida merupakan jalur yang lebih mudah menuju alkena di laboratorium). Bahkan spektroskopi nomor telah lebih banyak digunakan sebagai suatu alat bantu dalam penentuan struktur dari pada eliminasi Hofmann. di pihak lain, pengubahan suatu arilamina menjadi garam diazonium yang disusul reaksi substitusi, sangatlah berguna dalam sintesis organik. untuk memeriksa tipe senyawa yang mudah diperoleh dari garam diazonium.

Enantiomer tunggal dari amina kiral lazim dijumpai dalam tumbuhan. Karena kebahasannya, Beberapa Amina ini dapat digunakan untuk memisahkan asam - asam karboksilat rasemik. Dua di antaranya ialah striknina (strychnine) dan brusina (brucine), Keduanya dapat diisolasi dari biji Bidara laut (strychnos nux-vomica, kedua senyawa ini merupakan stimulan yang bersifat racun dari sistem saraf pusat).



Modul Kimia Organik

Bab 8: Karbohidrat

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa karbohidrat

A. Pengertian Karbohidrat

Karbohidrat merupakan makromolekul yang penting bagi tingkat kehidupan makhluk hidup. Senyawa karbohidrat menyumbangkan 70 – 80% sumber energi untuk aktivitas manusia. Konsumsi rata-rata karbohidrat dalam makanan sekitar 65% dan energi yang dihasilkan dari metabolisme selular karbohidrat tersebut akan digunakan untuk metabolisme biomolekul lainnya seperti protein, lemak dan asam nukleat. Selain itu, lebih dari 90% komponen penyusun tumbuhan kering adalah karbohidrat. Secara umum, karbohidrat merupakan senyawa polihidroksialdehid atau polihidroksiketon dan derivatnya dalam bentuk unit tunggal yang sederhana maupun unit kompleks.

Pada tumbuhan, glukosa disintesis dari karbon dioksida (CO_2) dan air (H_2O) melalui proses fotosintesis dan disimpan dalam bentuk pati atau selulosa. Binatang mensintesis karbohidrat dari lipid gliserol dan asam amino, akan tetapi derivat karbohidrat yang digunakan oleh binatang diambil dari tanaman. Glukosa bisa diabsorpsi langsung dalam aliran darah dan gula bentuk lain akan diubah menjadi glukosa dalam liver sehingga glukosa merupakan jenis karbohidrat yang penting. Sebagai sumber utama energi pada mamalia, glukosa dapat disintesis menjadi glikogen sebagai cadangan makanan, ribosa dan deoksiribosa pada asam nukleat, galaktosa pada laktosa susu, glikolipid dan kombinasi dengan protein (glikoprotein dan proteoglikan).

B. Sifat-sifat karbohidrat

Sifat Fisik

1. Berwarna putih atau putih kecoklatan
2. Berwujud padat
3. Karbohidrat monosakarida dan oligosakarida dapat larut dalam air maupun etanol/alkohol. Tetapi karbohidrat jenis ini tidak larut dalam cairan organik misalnya pada eter, chloroform, benzena.
4. Monosakarida dan disakarida memiliki rasa khas yaitu terasa manis.
5. Bersifat optis, aktif, atau dapat memutar cahaya terpolarisasi.
6. Tingkat kemanisan karbohidrat berbeda-beda.
7. Tingkat kemanisan monosakarida :
Fruktosa > Glukosa > Galaktosa
8. Tingkat kemanisan disakarida :
Sukrosa > maltosa > laktosa
9. Tingkat kemanisan karbohidrat secara umum :
Disakarida > Monosakarida > Polisakarida

Sifat Kimia

1. Monosakarida adalah suatu bentuk molekul yang sudah tidak dapat diuraikan atau dipecah kedalam bentuk yang lebih kecil lagi. Molekul ini merupakan molekul pembentuk oligosakarida dan polisakarida. Glukosa, fruktosa dan galaktosa merupakan beberapa jenis karbohidrat yang termasuk ke dalam kelompok monosakarida.
2. Sedangkan disakarida adalah gabungan dari dua molekul monosakarida. Disakarida yang paling banyak digunakan dalam industri pangan adalah maltosa, laktosa dan sukrosa. Biasanya maltosa digunakan sebagai bahan pemanis.

3. Monosakarida dan beberapa disakarida bersifat reduktor atau mempunyai sifat dapat mereduksi terutama dalam suasana basa.
4. Jika dipanaskan dengan asam kuat yang pekat dapat mengalami reaksi dehidrasi, yaitu reaksi pelepasan molekul air.
5. Bereaksi dengan asam membentuk senyawa ester.
6. Monosakarida dapat bereaksi dengan basa.
7. Monosakarida dapat bereaksi dengan alkohol.

C. Jenis-jenis Karbohidrat

1. Monosakarida

Monosakarida adalah jenis karbohidrat yang tidak dapat dihidrolisis menjadi gula yang lebih sederhana. Berdasarkan gugus fungsinya, jenis monosakarida ada dua yaitu aldosa yang memiliki gugus fungsi aldehyd dan ketosa yang memiliki gugus fungsi keton. Berdasarkan jumlah atom karbonnya, monosakarida terdiri dari triosa, tetrosa, pentosa, dan heksosa. (Sekar, 2015)

Monosakarida biasanya tidak berwarna, berupa padatan kristal, larut dalam air dan sulit larut dalam larutan nonpolar. Struktur monosakarida terdiri dari gugus aldehyd atau keton dengan dua atau lebih gugus hidroksil. Monosakarida yang memiliki gugus fungsional aldehyd disebut dengan aldosa sedangkan yang memiliki gugus keton disebut ketosa. Aldosa paling sederhana adalah gliseraldehyd yang terdiri dari tiga atom C sedangkan ketosa yang paling sederhana adalah dihidroksiaseton. (Sekar, 2015)

Atom C pada monosakarida biasanya berupa C kiral sehingga monosakarida memiliki stereoisomer. Oleh sebab itu, monosakarida memiliki enantiomer dan epimer. Enantiomer adalah stereoisomer yang merupakan bayangan kaca dari suatu molekul. Berdasarkan sifat stereoisomer, molekul monosakarida dibagi menjadi Dextro dan Levo. Dua jenis gula yang memiliki perbedaan pada satu atom karbon spesifik dinamakan dengan epimer. Contoh epimer adalah D-glukosa dan D-manosa yang memiliki perbedaan pada atom karbon nomor 2. (Sekar, 2015)

Tabel 1.1 Klasifikasi Monosakarida Berdasarkan Jumlah Atom C

| Jumlah Atom C | Aldosa | Ketosa |
|----------------------------|-----------|------------------|
| Triosa ($C_3H_6O_3$) | Gliserosa | Dihidroksiaseton |
| Tetrosa ($C_4H_8O_4$) | Eritrosa | Eritrulosa |
| Pentosa ($C_5H_{10}O_5$) | Ribosa | Ribulosa |
| Heksosa ($C_6H_{12}O_6$) | Glukosa | Fruktosa |

2. Oligosakarida

Oligosakarida adalah hasil kondensasi dari dua sampai sepuluh monosakarida. Oligosakarida terbentuk karena adanya ikatan glikosidik antara molekul monosakarida pada atom C 1 molekul satu dengan gugus hidroksil (-OH) pada molekul lainnya. Biasanya ikatan glikosidik terbentuk antara C 1 pada satu molekul dengan C 3 pada molekul lainnya ($1 \rightarrow 3$). Ikatan glikosidik yang umum adalah $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$ dan $1 \rightarrow 6$. Akan tetapi, ikatan glikosidik $1 \rightarrow 1$ dan $1 \rightarrow 2$ juga mungkin terjadi. Ikatan dapat terjadi dalam bentuk molekul α dan β . (Sekar, 2015)

Oligosakarida dapat berupa disakarida, trisakarida dan tetrasakarida. Disakarida merupakan hasil kondensasi dua unit monosakarida. Contohnya adalah laktosa, maltosa dan sukrosa. Trisakarida merupakan hasil kondensasi tiga unit monosakarida dan tetrasakarida terdiri dari empat unit monosakarida. (Sekar, 2015).

a Disakarida

Disakarida terdiri atas dua molekul monosakarida yang terikat dengan ikatan glikosidik. Beberapa contoh senyawa disakarida dapat dilihat pada tabel di bawah ini :

| Nama | Monosakarida penyusun | Ikatan glikosidik | Nama umum |
|------------|-----------------------|-------------------|---|
| Maltosa | Glukosa + Glukosa | 1 → 4 | α-D-glikopiranosil-(1→4)-β-Dglukopiranosida |
| Selobiosa | Glukosa + Glukosa | 1 → 4 | β-D-glikopiranosil-(1→4)-β-Dglukopiranosida |
| Gentibiosa | Glukosa + Glukosa | 1 → 6 | β-D-glikopiranosil-(1→6)-β-Dglukopiranosida |
| Sukrosa | Glukosa + Fruktosa | 2 → 1 | β-D-fruktofuranosil-(2→1)-αD-glukopiranosida |
| Laktosa | Glukosa + Galaktosa | 1 → 4 | β-D-galaktopiranosil-(1→4)-βD-glukopiranosida |
| Trehalosa | Glukosa + Glukosa | 1 → 1 | α-D-glikopiranosil-(1→1)-α-Dglukopiranosida |

b Trisakarida

Trisakarida terdiri atas tiga molekul monosakarida dimana antarmolekul terikat dengan ikatan glikosodik. Sejumlah trisakarida dapat ditemukan bebas di alam seperti rafinosa (α-D-galaktopiranosil-(1→6)-α-D-glukopiranosil-(1→2)-β-Dfruktofuranosida) yang sering dinamakan dengan gula beet dan melezitosa (α-Dglukopiranosil-(1→3)-β-D-fruktofuranosil-(2→1)-α-D-glukopiranosida). (Sekar, 2015)

c Tetrasakarida

Tetrasakarida terdiri atas dari empat molekul monosakarida. Contohnya adalah stakiosa, dengan jalan hidrolisis sempurna, stakiosa menghasilkan 2 molekul galaktosa, 1 molekul glukosa dan 1 molekul fruktosa. Pada hidrolisis parsial dapat dihasilkan fruktosa dan monotriosa suatu trisakarida. Stakiosa tidak mempunyai sifat mereduksi. (Sekar, 2015)

3. Polisakarida

Polisakarida merupakan jenis karbohidrat kompleks yang terdiri atas unit monosakarida yang terikat dengan ikatan glikosidik. Secara nomenklatur, polisakarida dibagi menjadi dua, yaitu homopolisakarida dan heteropolisakarida. Polisakarida yang berfungsi sebagai bahan makanan cadangan yaitu pati dan glikogen, sedangkan pembentuk struktur molekul yaitu kitin dan selulosa. Contoh dari polisakarida adalah sebagai berikut :

1) Pati

Pati merupakan senyawa cadangan pada tumbuhan yang terdiri atas unit glukosa. Pati terdiri atas dua komponen homopolisakarida yaitu amilosa dan amilopektin. Susunan komponen tersebut dalam tumbuhan yaitu 10 – 30% amilosa dan 70 – 90% amilopektin. Amilosa memiliki struktur rantai lurus yang terbentuk dari ikatan glikosidik 1 → 4 antara molekul α-D-glukosa. Amilosa dapat membentuk struktur heliks dimana rata-rata terdapat 8 molekul glukosa setiap putaran heliks. Amilosa memiliki sifat sukar larut dalam medium air tetapi dapat membentuk suspensi miselar. Jika dianalisis dengan menggunakan iodin, amilosa akan membentuk kompleks berwarna biru. (Wibawa, 2017)

2) Glikogen

Glikogen merupakan jenis polisakarida yang berfungsi sebagai cadangan makanan pada hewan. Komposisi glikogen dalam liver adalah 10% sedangkan dalam otot 1 – 2%. Struktur glikogen sama dengan amilopektin tetapi memiliki 8 – 12 cincin residu pada cabang yang terikat pada 1→6. Analisis dengan larutan iodin akan memberikan perubahan warna merah-violet. (Wibawa, 2017)

3) Selulosa

Selulosa merupakan homopolisakarida yang terdiri atas 100 – 1000 unit β D-glukosa. Proses polimerisasi melalui proses kondensasi dengan ikatan glikosidik 1 \rightarrow 4 antarmolekul glukosa. Pada dinding sel tanaman, fibril selulosa membentuk rantai paralel yang saling bersilangan antarlayer. Fibril tersebut juga membentuk matriks dengan hemiselulosa, pektin dan ekstensin. Rantai paralel selulosa pembentuk mikrofibril memiliki ikatan hidrogen antarrantai. (Wibawa, 2017)

Tabel klasifikasi karbohidrat

| Karbohidrat | | | | | | |
|-------------------|---------------|---------------|-------------|---------------|------------------|--------------------|
| Monosakarida | | Oligosakarida | | | Polisakarida | |
| Gugus Fungsional | Jumlah Atom C | Disakarida | Trisakarida | Tetrasakarida | Homopolisakarida | Heteropolisakarida |
| Aldosa (glukosa) | Triosa | Maltosa | Raffinosa | Staciosa | Dekstrin | Asam hialuronik |
| | Tetrosa | Laktosa | - | - | Selulosa | Heparin |
| Ketosa (fruktosa) | Pentosa | Sukrosa | - | - | Glikogen | Kondroitin sulfat |
| | Heksosa | - | - | - | Inulin | Dermatan sulfat |

D. Fungsi Karbohidrat

a) Sumber Energi

Fungsi utama karbohidrat adalah menyediakan energi bagi tubuh. Karbohidrat merupakan sumber utama energi bagi penduduk di seluruh dunia, karena banyak di dapat di alam dan harganya relatif murah. Satu gram karbohidrat menghasilkan 4 kalori. Sebagian karbohidrat di dalam tubuh berada dalam sirkulasi darah sebagai glukosa untuk keperluan energi segera, sebagian disimpan sebagai glikogen dalam hati dan jaringan otot, dan sebagian diubah menjadi lemak untuk kemudian disimpan sebagai cadangan energi di dalam jaringan lemak. Seseorang yang memakan karbohidrat dalam jumlah berlebihan akan menjadi gemuk. (Arifin, 2014)

b) Pemberi Rasa Manis pada Makanan

Karbohidrat memberi rasa manis pada makanan, khususnya mono dan disakarida. Gula tidak mempunyai rasa manis yang sama. Fruktosa adalah gula yang paling manis. Bila tingkat kemanisan sakarosa diberi nilai 1, maka tingkat kemanisan fruktosa adalah 1,7; glukosa 0,7; maltosa 0,4; laktosa 0,2. (Arifin, 2014)

c) Penghemat Protein

Bila karbohidrat makanan tidak mencukupi, maka protein akan digunakan untuk memenuhi kebutuhan energi, dengan mengalahkan fungsi utamanya sebagai zat pembangun. Sebaliknya, bila karbohidrat makanan mencukupi, protein terutama akan digunakan sebagai zat pembangun. (Arifin, 2014)

d) Pengatur Metabolisme Lemak

Karbohidrat mencegah terjadinya oksidasi lemak yang tidak sempurna, sehingga menghasilkan bahan-bahan keton berupa asam asetoasetat, aseton, dan asam beta-hidroksi-butyarat. Bahan-bahan ini dibentuk menyebabkan ketidakseimbangan natrium dan dehidrasi pH cairan menurun. Keadaan ini menimbulkan ketosis atau asidosis yang dapat merugikan tubuh. (Arifin, 2014)

e) Membantu Pengeluaran Feses

Karbohidrat membantu pengeluaran feses dengan cara mengatur peristaltik usus dan memberi bentuk pada feses. Selulosa dalam serat makanan mengatur peristaltik usus. Serat makanan mencegah kegemukan, konstipasi, hemoroid, penyakit-divertikulosis, kanker usus

besar, penyakit diabetes mellitus, dan jantung koroner yang berkaitan dengan kadar kolesterol darah tinggi. Laktosa dalam susu membantu absorpsi kalsium. Laktosa lebih lama tinggal dalam saluran cerna, sehingga menyebabkan pertumbuhan bakteri yang menguntungkan. (Arifin, 2014)

f) Pembentuk Makhluk Hidup

Karbohidrat juga dapat berfungsi sebagai pembentuk makhluk hidup. Dinding sel merupakan salah satu bagian paling penting dari sel. Dinding sel berfungsi sebagai pelindung sel. Komponen pembentuk dinding sel tersebut adalah selulosa yang merupakan salah satu bentuk karbohidrat. Selain itu karbohidrat juga dapat ditemukan di bagian-bagian terluar pada serangga. (Arifin, 2014)

E. Gangguan akibat kelebihan dan kekurangan karbohidrat

Dampak-dampak dari kurangnya asupan karbohidrat:

a. Perilaku yang buruk

Kurangnya asupan karbohidrat tak hanya buruk bagi tubuh Anda, tapi juga jiwa. Diet rendah karbohidrat yang ekstrim dapat secara negatif memengaruhi *mood* Anda. (Siregar, 2014)

b. Kemalasan

Karbohidrat memberikan ‘makanan’ pada otot-otot tubuh. Ia berupa glikogen, dan tanpanya, Anda akan merasa lebih lemah dan tidak berenergi, yang ujungnya menghilangkan minat Anda untuk latihan-latihan atau olahraga berat. (Siregar, 2014)

c. Kebodohan

Dampak kurangnya asupan karbohidrat yang terdengar cukup mengerikan adalah ia bisa membuat Anda lebih bodoh. Ya, ia bisa memengaruhi fungsi otak dan mengurangi kemampuan konsentrasi Anda. (Siregar, 2014)

d. Metabolisme lambat

Ketika beraktifitas atau berolahraga, tubuh membutuhkan suplai karbohidrat yang cukup untuk membantu melalui latihan-latihan pembakaran lemak yang melelahkan. Dan, begitu pula sesudahnya. (Siregar, 2014)

e. Kelaparan

Tentunya, kekurangan asupan karbohidrat membuat Anda sering merasa kelaparan. Dan yang paling berbahaya dari situasi ini adalah ia sangat menggoda Anda untuk makan sembarangan (baca: junk food). Cara menyiasatinya adalah memilih asupan karbohidrat yang lambat dicerna. Contohnya, makanan berbahan dasar gandum seperti havermut. Ia membutuhkan waktu lebih lama untuk memasuki aliran darah dan dapat lebih memuaskan hasrat makan Anda ketimbang junk food. (Siregar, 2014)

Kekurangan atau kelebihan karbohidrat dapat pula menimbulkan berbagai gangguan atau penyakit, diantaranya :

a. Kekurangam Kalori dan Protein (KKP)

Penyakit kekurangan kalori dan protein pada dasarnya terjadi karena defisiensi energi dan defisiensi protein, disertai susunan hidangan yang tidak seimbang. Penyakit KKP terutama menyerang anak yang sedang tumbuh, ibu hamil dan dapat pula menyerang orang dewasa, yang biasanya kekurangan makan secara menyeluruh. (Siregar, 2014)

Penyakit KKP menyerang anak yang sedang tumbuh pesat (balita), terutama berusia 2-4 tahun. Beberapa gejala defisiensi energi, anak kelihatan kurus seolah-olah hanya tinggal kulit pembalut tulang. Muka berkerut seperti orang tua, kulit di dekat pantat juga tampak berlipat-lipat, mengesankan kulit yang terlalu lebar untuk badan anak. Anak tergeletak pasif, apatis, tanpa respon terhadap keadaan sekitar, dan bila dipegang tidak terasa jaringan lemak subkutam di antara lipatan kulitnya. (Siregar, 2014)

b. Laktosa Intolerans (LI)

Ada orang sehat terutama anak-anak dan remaja yang tidak tahan bila minum susu, sehingga menyebabkan diare. Hal ini disebabkan kekurangan enzim laktase pada usus halus yang tidak mampu menguraikan laktosa (gula susu) menjadi gula yang lebih sederhana. Ketidakmampuan usus halus mencerna laktosa ini ditandai dengan gejala kejang perut, diare, dan perut kembung jika minum susu. Upaya yang ditempuh untuk mengatasi gangguan reaksi LI dengan penambahan enzim laktase pada susu dengan hasil olahannya seperti yoghurt, keju, dan mentega. Ini penting dilakukan karena susu merupakan bahan makanan yang padat gizi dan penting dikonsumsi. (Siregar, 2014)

c. Gula Darah

Glukosa dijumpai dalam peredaran darah, berfungsi sebagai penyedia energi bagi sel dan jaringan tubuh. Dalam keadaan normal kadar glukosa darah berkisar antara 60-120 mg/100 ml. Kadar glukosa melebihi normal disebut hiperglikemi, yaitu kelebihan kadar gula dalam darah. Keadaan sebaliknya disebut hipoglikemi yaitu keadaan kadar gula darah di bawah normal. (Siregar, 2014)

d. Kencing manis (Diabetes Melitus)

Penyakit diabetes melitus atau kencing manis merupakan gangguan metabolisme yang berkaitan dengan glukosa. Para peneliti dan ilmuwan umumnya sependapat, dasar penyakit ini ialah defisiensi hormon insulin. Hormon ini dihasilkan dalam kelenjar pankreas dan mempunyai fungsi memetabolisme glukosa. (Siregar, 2014)

e. Obesitas

Obesitas atau kegemukan adalah kelebihan gizi yang ditandai dengan adanya penimbunan lemak secara berlebihan dalam tubuh sehingga menaikkan berat badan. Kegemukan hanya dapat terjadi jika ada kelebihan energi karena berbagai sebab, antara lain kelebihan zat gizi, kelainan bagian otak tertentu, kelainan hormon endokrin, faktor keturunan, dan akibat pemakaian obat tertentu. (Siregar, 2014)

Modul Kimia Organik

Bab 9: Lipida

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa lipida

A. Pendahuluan

Lipid didefinisikan sebagai senyawa organik yang terdapat dalam alam serta tak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik non polar seperti suatu hidrokarbon atau dietil eter. Definisi ini terasa mencakup banyak senyawa dan memang demikian. Berbagai kelas lipid dihubungkan satu sama lain berdasarkan kemiripan sifat fisisnya; tetapi hubungan kimia, fungsional dan struktural mereka, maupun fungsi biologis mereka beragam. (Fessenden, 1982)

Lemak dan minyak adalah trigliserida, atau triasilgliserol, kedua istilah ini berarti “trimester (dari) gliserol.” Perbedaan antara suatu lemak atau suatu minyak bersifat sembarang: pada temperature kamar lemak berbentuk padat dan minyak berbentuk cair. Sebagian besar gliserida pada hewan adalah berupa lemak, sedangkan gliserida pada tumbuhan berupa minyak; karena itu biasa terdengar ungkapan lemak hewani (lemak sapi) dan lemak nabati (minyak jagung). (Fessenden, 1982)

Asam karboksilat yang diperoleh dari hidrolisis pada lemak atau minyak yang disebut asam lemak, umumnya mempunyai rantai hidrokarbon panjang dan tak bercabang. Lemak dan minyak seringkali diberi nama sebagai derivat asam-asam lemak. Misalnya, tristearat dari gliserol diberi nama trisearin, dan tripalmitat dari gliserol diberi nama tripalmitin. Lemak dan minyak dapat diberi namadengan cara yang biasa dipakai untuk penamaan suatu ester. (Fessenden, 1982)

Meskipun istilah lipid kadang-kadang digunakan sebagai sinonim dari lemak. Lipid juga meliputi molekul-molekul seperti asam lemak dan turunan-turunannya (termasuk tri-, di-, dan monogliserida dan fosfo lipid, juga metabolit yang mengandung [sterol](#), seperti [kolesterol](#). Meskipun manusia dan mamalia memiliki metabolisme untuk memecah dan membentuk lipid, beberapa lipid tidak dapat dihasilkan melalui cara ini dan harus diperoleh melalui makanan.

Lipid dapat diklasifikasikan menjadi lipid sederhana, lipid kompleks dan derivat lipid.

1. Lipid sederhana

Lipid sederhana adalah ester asam lemak dengan berbagai alkohol. Seperti lemak (ester asam lemak dengan gliserol) dan malam (ester asam lemak dengan alkohol monohidrat dengan berbobot molekul lebih tinggi) (Robert.2003:148).

2. Lipid Kompleks

Lipid kompleks adalah ester asam lemak yang mengandung gugus-gugus lain disamping alkohol dan asam lemak. Contohnya sebagai berikut:

- a. Fosfolipid, yaitu kelompok lipid yang selain mengandung asam lemak dan alkohol juga mengandung residu asam fosfat. Oleh karenanya fosfolipid ialah suatu fosfoliserida.
- b. Glikolipid, yaitu Glikolipid ialah molekul molekul lipid yang mengandung karbohidrat, biasanya pula sederhana seperti galaktosa atau glukosa. Akan tetapi istilah glikolipid biasanya dipakai untuk lipid yang mengandung satuan gula tetapi tidak mengandung fosfor. Glikolipid dapat diturunkan dari gliserol atau pingosine dan sering dimakan gliserida atau sebagai spingolipida kelompok lipid yang mengandung asam lemak, spingosin, dan karbohidrat.
- c. Lipid kompleks lain, seperti sulfolipid, lipoprotein dan aminolipid (Robert.2003:148).

3. Derivat Lipid

Derivat lipid adalah semua senyawa yang dihasilkan pada hidrolisis lipid sederhana dan lipid majemuk yang masih mempunyai sifat-sifat seperti lemak. Sehingga derivat lipid dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

a. Asam Lemak

Asam lemak tidak lain adalah asam alkanoat atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari 6). Asam lemak merupakan asam monokarboksilat rantai panjang. Adapun rumus umum dari asam lemak adalah:



b. Terpen

| T e r p e n | Jumlah atom karbon | Nama | | Rumus umum/molekul |
|----------------------------|--------------------|---------------|--------------------|--|
| | | Trivia | Sistematik | |
| p | 2 | Asam asetat | Asam binoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$ |
| | 4 | Asam butirrat | Asam tetanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ |
| n | 6 | Asam kaproat | Asam hekdanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ |
| | 8 | Asam kaprilat | Asam oktanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ |
| a | 10 | Asam kaprat | Asam dekanat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ |
| | 12 | Asam laurat | Asam dodekanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ |
| e | 14 | Asam miristat | Asam tetradekanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ |
| | 16 | Asam palmitat | Asam heksadekanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ |
| r | 18 | Asam stearat | Asam oktadekanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ |
| | 20 | Asam arakidat | Asam eikosanoat | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ |

suatu golongan hidrokarbon yang banyak dihasilkan oleh tumbuhan dan terutama terkandung pada getah dan vakuola selnya. Senyawa dasar terpen merupakan satuan C_5 disebut isoprena. Pada awalnya terpen merupakan suatu golongan senyawa yang hanya terdiri dari atom C dan dengan perbandingan 5 : 8 dengan rumus empiris C_5H_8 (unit isoprene), yang bergabung secara head to tail (kepala-ekor). Oleh sebab itu senyawa terpen lazim disebut isoprenoid. Terpenoid sama halnya dengan senyawa terpen tetapi mengandung gugus fungsi lain seperti gugus hidroksil, aldehid dan keton. Dimana baik terpen maupun terpenoid dikelompokkan sebagai senyawa terpenoid (isoprenoid). Contoh : Limonena dalam buah jeruk, Geraniol dalam mawar. Terpena merupakan suatu golongan hidrokarbon yang banyak dihasilkan oleh tumbuhan dan terutama terkandung pada getah dan vakuola selnya. Pada tumbuhan, senyawa-senyawa golongan terpena dan modifikasinya, terpenoid, merupakan metabolit sekunder. Terpena dan terpenoid dihasilkan pula oleh sejumlah hewan, terutama serangga dan beberapa hewan laut. Di samping sebagai metabolit sekunder, terpena merupakan kerangka penyusun sejumlah senyawa penting bagi makhluk hidup. Sebagai contoh, senyawa-senyawa steroid adalah turunan skualena, suatu triterpena; juga karoten dan retinol. Nama "terpena" (*terpene*) diambil dari produk getah tusam, terpentin (*turpentine*).

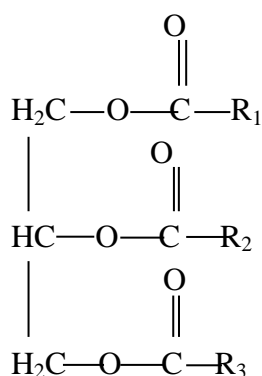
B. Struktur Lipid

Lipid adalah biomolekul yang tidak larut di dalam air, karena lipid umumnya merupakan molekul yang memiliki gugus non polar, sedangkan air merupakan molekul yang memiliki gugus polar. Lipid dapat larut dalam pelarut organik non polar seperti benzena, eter, heksena, dan metanol. Lipida merupakan suatu kelompok senyawa heterogen yang memiliki sifat umum hampir sama. (Robert. 2006: 148).

Berikut ini adalah beberapa jenis senyawa dari lipida beserta strukturnya:

1. Lemak Trigleserida

Lemak atau trigliserida merupakan ester dari alkohol gliserol dengan asam lemak. Pada lemak alami, proporsi molekul triasilgliserol yang mengandung residu asam pada ketiga posisi ester sangatlah kecil. Hampir keseluruhannya merupakan asil gliserol campuran (Robert, 2003: 151). Rumus kimia trigliserida adalah:



2. Lilin

Lilin ialah ester asam lemak dengan monohidroksi alkohol yang mempunyai rantai karbon panjang antara 14 sampai 34 atom. Lilin adalah senyawa yang terbentuk dari ester asam lemak dengan alkohol bukan gliserol. Pada umumnya asam lemaknya adalah palmitat dan alkoholnya mempunyai atom C sebanyak 26-34. contohnya adalah mirisil palmitat. Pada umumnya lilin merupakan ester asam lemak dengan alkohol allifatik bermolekul besar, dan asamnya mempunyai jumlah karbon berkisar antara C_{25} sampai C_{35} . Jika melihat definisi ini maka dapat dikatakan bahwa proses terjadinya lilin adalah merupakan suatu proses esterifikasi antara asam lemak dan alkohol berantai panjang.

3. Fosfolipid

(Gliserol)fosfolipid (bahasa Inggris: phospholipid, phosphoglycerides, glycerophospholipid) sangat mirip dengan trigliserida dengan beberapa pengecualian. Fosfolipid terbentuk dari gliserol (nama IUPAC, 1,2,3-propantriol) dengan dua gugus alkohol yang membentuk gugus ester dengan asam lemak (bisa jadi dari kelas yang berbeda), dan satu gugus alkohol membentuk gugus ester dengan asam fosforat.

Fosfolipid merupakan kelompok lipid yang mengandung asam lemak, asam lemak dan alkohol. contohnya asam propanatidat, fosfatidigliserol, gliserofosfolipid, sfingofosfolipid, dll. Pada umumnya senyawa fosfolipid merupakan fosfoasil gliserol. Artinya senyawa ini mengandung gliserol kecuali sfingofosfolipid. Senyawa fosfolipid dapat dianggap sebagai derivat asam fosfatidat yang gugus fosfatnya mengalami esterifikasi dengan gugus $-\text{OH}$ pada alkohol yang sesuai (Robert. 2006: 152).

Gliserofosfolipid, juga dirujuk sebagai fosfolipid, terdapat cukup banyak di alam dan merupakan komponen kunci sel lipid dwilapis, serta terlibat di dalam metabolisme dan sinyal komunikasi antar sel. Jaringan saraf termasuk otak, mengandung cukup banyak gliserofosfolipid. Perubahan komposisi zat ini dapat mengakibatkan berbagai kelainan saraf.

Contoh gliserofosfolipid yang ditemukan di dalam membran biologis adalah fosfatidilkolina (juga dikenal sebagai PC, GPCCho, atau lesitin), fosfatidiletanolamina (PE atau GPEtn), dan fosfatidilserina (PS atau GPSer). Selain berperan sebagai komponen primer membran sel dan tempat perikatan bagi protein intra- dan antarseluler, beberapa gliserofosfolipid di dalam sel-sel eukariotik, seperti fosfatidilinositol dan asam fosfatidat adalah prekursor, ataupun sendirinya adalah kurir kedua yang diturunkan dari membran. Biasanya, satu atau kedua gugus hidroksil ini terasilasi dengan asam lemak berantai panjang, meskit terdapat gliserofosfolipid yang terikat dengan alkil dan 1Z-alkenil (plasmalogen). Terdapat juga varian dialkileter pada arkaebakteria.

Gliserofosfolipid dapat dibagi menurut sifat kelompok-kepala polar pada posisi sn-3 dari tulang belakang gliserol pada eukariota dan eubakteria, atau posisi sn-1 dalam kasus archaea. Karena pada gugus ester asam fosforat masih mempunyai satu ikatan valensi yang bebas, biasanya juga membentuk gugus ester dengan alkohol yang lain, misalnya alkohol amino seperti kolina, etanolamina dan serina. Fosfolipid merupakan komponen yang utama pada membran sel lapisan lemak.

Fosfolipid yang umum dijumpai adalah:

- a. Lecitin yang mengandung alkohol amino jenis kolina
 - b. Kepalin yang mengandung alkohol amino jenis serina atau etanolamina.
- Sifat fosfolipid bergantung dari karakter asam lemak dan alkohol amino yang diikatnya.

4. Glikolipid

Glikolipid yaitu lipid yang mengandung asam lemak, spingosin dan karbohidrat. Berikut ini adalah gambar dari struktur glikolipit yang mengandung asam lemak, spingosin dan karbohidrat. Berikut ini adalah suatu glikolipid dalam bentuk senyawa galaktosilseramida yang mengandung karbohidrat berupa galaktosa.

5. Prostaglandin

Prostaglandin merupakan asam-asam karboksilat berkarbon-20 yang mengandung cincin-cincin siklopentana. Senyawa-senyawa ini dibiosintesis dari asam-asam lemak tak jenuh berkarbon -20. Prostaglandin merupakan lipida yang mengandung gugus hidroksil (OH) di posisi atom C nomor 9, C nomor 11 dan C nomor 15, dan memiliki ikatan rangkap pada atom C no 13. Itulah alasannya mengapa asam lemak tak jenuh diperlukan dalam makanan-makanan yang baik.

Sebenarnya prostagladin adalah asam prostanoat tak jenuh yang sering digolongkan sebagai turunan asam lemak. Tempat utama sintesis prostagladin yaitu di membran sel, tempat dimana fosfolipid menyiapkan prazat asam lemak yang diperlukan. Asam linolenat adalah salah satu dari asam lemak penting yang diperlukan untuk pembentukan prostagladin. Asam arakidonat adalah prazat penting kelompok prostagladin. (Stanley.1980,: 932)

6. Terpena

Terpene berasal dari unit isoprena, yang memiliki rumus molekul C_5H_8 . Rumus molekul dasar senyawa terpen merupakan kelipatan dari itu, $(C_5H_8)_n$ di mana n adalah jumlah unit isoprena terkait. Ini adalah aturan isoprena atau aturan C_5 . Isoprena unit dapat dihubungkan bersama-sama "kepala ke ekor" untuk membentuk rantai linier atau mereka dapat diatur untuk membentuk cincin. Satu dapat mempertimbangkan unit isoprena sebagai salah satu blok bangunan umum alam.

7. Steroid

Suatu steroid adalah senyawa yang mengandung system cincin berikut yaitu tiga cincin 6 dan 1 cincin 5. Steroid yang banyak terdapat dalam kehidupan adalah sterol, suatu alkohol yang berintikan perhidroksisiklopentano fenantren. Contohnya adalah kolesterol yang banyak terdapat dalam otak, system saraf, membrane dan lain-lain. Dalam tanaman terdapat fitosterol, misalnya stigmasterol dan sitostrol. Mikosterol adalah sterol yang terdapat dalam jamur dan ragi misalnya ergosterol yang merupakan bahan baku vitamin D.

C. Sifat Fisika dan Kimia Lipid

Sifat fisikokimia lemak/minyak yang penting adalah kelarutan, titik leleh, berat jenis, kapasitas absorpsi air, turbidity point, dan bilangan iod. Di samping itu, terdapat parameter yang sering digunakan untuk menentukan kualitas lemak/ minyak yaitu bilangan asam, bilangan peroksida, bilangan paraanisidin, derajat ketengikan, dan bilangan Thio Barbituric Acid (TBA). Peningkatan bilangan asam, bilangan peroksida dan bilangan TBA sering digunakan sebagai parameter kerusakan minyak/lemak (Mamuaja, 2017).

a. Kelarutan

Lemak/ minyak bersifat non-polar sehingga hanya dapat larut dalam pelarut organik non-polar, seperti heksana, petroleum eter, atau dietil eter. Sifat kelarutan lemak/ minyak dalam pelarut organik non polar digunakan untuk melakukan ekstraksi lemak/minyak. Lemak/minyak tidak larut dalam air karena bersifat polar.

b. Indeks Refraksi

Indeks refraksi adalah parameter yang berkaitan dengan berat molekul, panjang rantai asam lemak, tingkat ketidakjenuhan dan tingkat konjugasi. Pengukuran indeks refraksi lemak berguna untuk menguji kemurnian suatu lemak. Indeks refraksi meningkat dengan makin panjangnya rantai C, derajat ketidakjenuhan, dan suhu yang semakin tinggi. Indeks refraksi berhubungan erat dengan bilangan iod lemak dan karena itu dapat digunakan untuk mengendalikan proses hidrogenasi.

c. Titik Leleh

Titik leleh adalah suhu dimana lemak/ minyak berubah wujud dari padat menjadi cair. Titik leleh lemak/minyak ditentukan oleh ada tidaknya ikatan rangkap asam lemak penyusunnya. Asam lemak jenuh memiliki titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan dengan asam lemak titik jenuh. Titik leleh juga dipengaruhi oleh panjang rantai asam lemak penyusun lemak/minyak, dimana lemak yang tersusun oleh asam lemak pendek akan memiliki titik leleh yang lebih rendah dibandingkan dengan yang disusun oleh asam lemak rantai panjang.

d. Masa Jenis

Berat jenis lemak/minyak adalah berat minyak (gram) per satuan volume (ml). pada prinsipnya, berat jenis lemak/minyak ditentukan melalui perbandingan berat contoh minyak dengan berat air yang volumenya sama pada suhu yang ditentukan (biasanya 25°C). minyak memiliki berat jenis yang lebih kecil dibandingkan dengan air, yaitu berkisar antara 0,916-0,923 g/ml.

e. Bilangan Iod

Asam lemak yang menyusun lemak/minyak umumnya berupa campuran antara asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Derajat ketidakjenuhan asam lemak yang menyusun lemak/minyak dapat ditentukan berdasarkan reaksi adisi antara asam lemak dengan iod (I₂). Bilangan iod menyatakan jumlah gram iod yang digunakan untuk mengadisi 100 gram lemak/minyak. Semakin tinggi bilangan iod maka semakin banyak ikatan rangkap yang

diadisi dan semakin tinggi derajat ketidakjenuhan lemak/minyak tersebut. Penetapan bilangan iod dilakukan dengan menambahkan iod secara berlebih ke dalam contoh lemak/minyak.

- f. Kapasitas absorpsi air
Minyak/lemak dapat membentuk emulsi dengan air. Kapasitas mengabsorpsi air oleh minyak/lemak merupakan sifat yang penting dalam sebuah emulsi.
- g. *Turbidity Point*
Pengujian turbidity poin dilakukan untuk mengetahui adanya pengotoran oleh bahan asing atau pencampuran minyak. Turbidity point suatu contoh minyak dapat ditentukan dengan mengukur suhu minyak pada saat minyak atau lemak cair berubah menjadi padat. Pengujian ini disebut Crismer atau Valenta.
- h. Indeks padatan lemak
Solid fat index (SFI) adalah ukuran tingkat kepadatan lemak pada suhu yang berbeda. SFI menunjukkan persentase lemak yang terdapat dalam bentuk Kristal, yang dapat dibedakan dari minyak yang meleleh pada suhu tertentu.
- i. Bilangan asam
Bilangan asam adalah bilangan yang menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang terkandung dalam lemak/minyak. Hidrolisis lemak/minyak oleh air dengan katalis enzim/panas pada ikatan ester trigliserida akan menghasilkan asam lemak bebas. Keberadaan asam lemak bebas dalam lemak/minyak biasanya dijadikan indikator awal terjadinya kerusakan lemak/minyak karena proses hidrolisis. Pembentukan asam lemak bebas akan mempercepat kerusakan oksidatif lemak/minyak karena asam lemak bebas lebih mudah teroksidasi jika dibandingkan dengan bentuk esternya.
- j. Bilangan peroksida
Asam lemak bebas dalam contoh lemak/minyak mudah mengalami reaksi oksidasi. Stabilitas oksidasi asam lemak sangat tergantung pada jumlah ikatan rangkapnya. Semakin banyak ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak maka stabilitas oksidatif asam lemak tersebut semakin rendah. Reaksi oksidasi terjadi melalui beberapa tahap, yaitu tahap inisiasi, tahap propagasi dan terminasi. Radikal bebas yang terbentuk di tahap awal reaksi (tahap inisiasi) dapat bereaksi dengan oksigen dan menghasilkan senyawa peroksida. Keberadaan senyawa peroksida ini digunakan sebagai indikator terjadinya oksidasi lemak/minyak. Keberadaan senyawa peroksida pada lemak/minyak dapat ditentukan dengan metode spektrofotometri maupun titrimetri.
- k. Derajat ketengikan
Derajat ketengikan lemak/minyak menunjukkan seberapa besar kerusakan lemak/minyak. Uji ketengikan merupakan uji yang digunakan untuk mengukur stabilitas oksidasi lemak. Stabilitas oksidasi lemak dapat diukur secara cepat dengan menggunakan Methrom Rancimat. Methrom rancimat mengukur waktu induksi, yaitu waktu yang dibutuhkan oleh lemak dan minyak pada suhu tertentu sebelum mengalami kerusakan yang cepat. Pengukuran kerusakan minyak dan lemak dilakukan berdasarkan senyawa volatile hasil oksidasi lemak yang menyebabkan bau tengik seperti asam dikarboksil.

D. Tata Nama Lipid

Tata nama lemak/minyak ditentukan oleh jumlah, jenis, dan posisi asam lemak yang terikat pada gliserin. Karena jumlah asam lemak yang terikat pada trigliserida adalah tiga buah maka diberi awalan tri-. Jenis asam lemak harus menunjukkan apakah lemak jenuh atau lemak tidak jenuh. Posisi asam lemak ditentukan pada posisinya di rantai karbon gliserin, yaitu posisi C1, C2 (tengah), dan C3 (Mamuaja, 2017).

Struktur kimia lemak dan minyak memiliki tiga buah asam lemak yang terikat pada gliserin sehingga disebut trigliserida. Berdasarkan jenis asam lemak yang terikat pada gliserin, trigliserida dapat dikelompokkan menjadi trigliserida sederhana (simple triglyceride) dan trigliserida campuran (mixed triglyceride). Kelompok trigliserida sederhana adalah apabila ketiga asam lemak yang terikat pada gliserin adalah sama, sedangkan trigliserida campuran adalah apabila salah satu atau seluruh asam lemak yang terikat berbeda. Tristearin adalah contoh trigliserida sederhana, karena disusun oleh 3 buah asam stearat. Contoh trigliserida campuran adalah yang disusun oleh 3 jenis asam lemak yang berbeda. Trigliserida tersebut disusun oleh asam palmitat pada C1, asam linoleat pada C2, dan asam stearat pada C3. Trigliserida campuran ini dapat diberikan nama 1-palmitoleoyl-2-linoleoyl-3-stearoyl-glycerol.(Mamuaja, 2017)

E. Reaksi Pembentukan Lipid

Minyak dan lemak (trigliserida) yang diperoleh dari berbagai sumber mempunyai sifat fisikokimia yang berbeda satu sama lain, karena perbedaan jumlah dan jenis ester yang terdapat di dalamnya.

1. Biosintesis Trigliserida

Dalam struktur lemak dan minyak, asam lemak terikat pada gliserol melalui ikatan kovalen sehingga terbentuk ester gliserol. Ikatan yang terbentuk adalah antara gugus karboksil pada asam lemak dan gugus hidroksil pada gliserin. Setiap pembentukan ikatan kovalen akan membebaskan satu molekul air sehingga reaksinya disebut reaksi polimerisasi kondensasi. Karena gliserin memiliki tiga gugus hidroksil maka gliserin dapat mengikat maksimum tiga rantai asam lemak dan dapat melepaskan maksimal tiga molekul air untuk membentuk trigliserida. (Mamuaja, 2017)

2. Biosintesis prostaglandin

Senyawa-senyawa prostaglandin dibiosintesis dari asam-asam lemak tak jenuh berkarbon-20. Biosintesis prostaglandin berlangsung dengan mekanisme radikal bebas. Abstraksi sebuah hidrogen alilik-rangkap, diikuti dengan suatu penataan ulang alilik dari satu ikatan rangkap, menghasilkan suatu serangan oleh sebuah radikal hidroksil pada karbon 15 dari asam lemak. (Fessenden.1986: 416).

3. Sintesis dan biosintesis steroid

Skualena adalah prazat untuk biosintesis steroid. Dalam suatu runtunan reaksi dengan bantuan enzim yang menarik perhatian, yang menyangkut pembentukan serentak dan migrasi, skualena-2,3-epoksida membentuk lanosterol. Tertutupnya lingkaran karena kemampuan skualena untuk mengambil suatu konformasi yang persyaratan stereoelektronnya untuk proses seluruhnya-anti sudah terpenuhi. pengubahan dengan enzim dari lanosterol menjadi kolesterol memerlukan penyingkiran tiga gugus metil dan pergantian ikatan rangkap-dua (Hart, 1983: 154)

F. Manfaat Lipida

Lemak dan minyak mempunyai peranan yang penting dalam kehidupan manusia terutama kebutuhan dalam bahan pangan. Adapun pengklasifikasian lemak dan minyak berdasarkan kegunaannya yaitu :

1. Minyak mineral sebagai bahan bakar.
2. Minyak nabati dan hewani sebagai bahan pangan manusia.
3. Minyak atsiri sebagai obat-obatan. (Mamuaja, 2017)

Meskipun lemak sering dilihat sebagai zat yang bisa meningkatkan beberapa potensi penyakit yang buruk bagi tubuh, ternyata lemak juga menyimpan potensi yang baik. Tubuh kita selalu membutuhkan semua jenis lemak dalam jumlah tertentu agar tubuh tetap sehat dan organ tubuh bisa menjalankan fungsinya dengan baik. Berikut ini adalah manfaat lemak bagi tubuh.

1. Lemak sebagai pembentukan energi
Dalam setiap 1 gram lemak menyediakan sekitar 9 kalori untuk tubuh. Lemak yang baik ternyata bermanfaat untuk menjadi sumber energi.
2. Lemak sebagai sumber pertumbuhan sel
Lemak juga penting untuk memberikan perlindungan pada lapisan luar sel atau membran sel.
3. Membantu penyerapan vitamin
Tanpa lemak maka tubuh tidak akan bisa menyerap vitamin tersebut yang dihasilkan dari luar tubuh atau didapatkan dari makanan.
4. Menunjang produksi hormon
Lemak memiliki peran untuk menjaga produksi hormon sehingga membantu menjaga kesehatan tubuh. Kekurangan lemak dapat menurunkan produksi hormon sehingga tubuh menjadi tidak mudah berkembang atau perkembangan tubuh tidak sesuai dengan usia.
5. Mendukung kesehatan organ tubuh
Lemak adalah salah satu zat penting untuk melindungi kesehatan beberapa organ tubuh seperti ginjal, hati, jantung dan usus. Lemak akan melindungi beberapa organ tubuh tersebut agar tidak mudah terluka atau cedera. Lemak juga akan digunakan oleh organ tubuh untuk memberikan perlindungan khusus dan persediaan energi.

Modul Kimia Organik

Bab 10: Asam Amino dan Protein

Jurusan Tadris Biologi IAIN Syekh Nurjati

Tujuan Pembelajaran

Mahasiswa mampu menjelaskan tatanama, struktur, sifat, reaksi, dan penggunaan senyawa asam amino dan protein

A. Pengertian Asam Amino

Asam amino adalah asam karboksilat yang mempunyai gugus amino. Asam amino yang terdapat sebagai komponen protein mempunyai gugus -NH_2 (amina) pada atom karbon α dari posisi gugus -COOH (karboksil)(Yuwono, 2005).

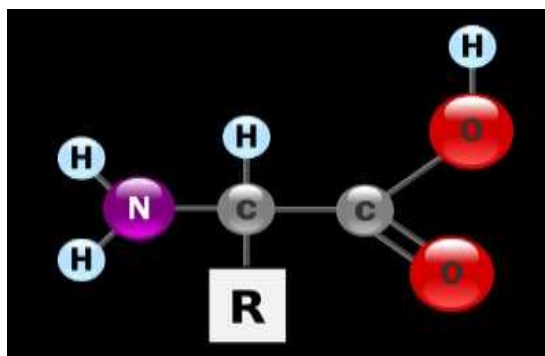
Dalam biokimia sering kali pengertiannya dipersempit, yaitu keduanya terikat pada suatu atom karbon yang sama (disebut atom C “alfa” atau α). Gugus karboksil memberikan sifat asam dan gugus amina memberikan sifat basa. Dalam bentuk larutan, asam amino bersifat amfoterik yaitu cenderung menjadi asam pada larutan basa dan menjadi basa pada larutan asam. Asam amino termasuk golongan senyawa yang paling banyak dipelajari karena salah satu fungsinya sangat penting dalam organisme, yaitu sebagai penyusun protein.

Suatu asam amino terdiri atas:

1. Atom C.
2. Atom H yang terikat pada Atom C.
3. Gugus karboksil yang terikat pada Atom C.
4. Gugus amino yang terikat pada Atom C.
5. Gugus R yang terikat pada Atom C.

B. Struktur dan Sifat Asam Amino

Struktur Asam Amino



Gambar 1. Struktur umum asam amino

Satu asam amino terdiri atas satu gugus amino, satu gugus karboksilat, satu atom hidrogen, dan satu rantai samping yang terikat pada atom karbon. Perbedaan utama antara satu asam amino dengan asam amino yang lain terletak pada gugus sampingnya. Gugus samping ini bervariasi baik struktur, ukuran, muatan listrik maupun kelarutannya dalam air. Semua asam amino pembentuk protein sering dikatakan sebagai asam amino standar atau asam amino primer, untuk membedakannya dari asam amino yang bukan pembentuk protein walaupun ditemui dalam sel hidup.

Sifat Asam Amino

Pada umumnya asam amino larut dalam air dan tidak larut dalam pelarut organik nonpolar seperti eter, aseton, dan kloroform. Sifat asam amino ini berbeda dengan asam karboksilat maupun asam amina. Asam karboksilat yang terdiri atas beberapa atom karbon dan asam amina umumnya kurang larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik. Selain itu, asam amino mempunyai titik lebur yang lebih tinggi dibandingkan asam karboksilat dan asam amina. (Yuwono, 2005)

Asam amino tidak menyerap cahaya tampak dengan pengecualian asam amino aromatik triptofan, tyrosin, fenil alanin dan histidin, yang tidak menyerap sinar UV yang mempunyai panjang gelombang 240 nm. Sebagian besar yang mempunyai panjang gelombang diatas 240 nm penyerapan air oleh protein disebabkan oleh kandungan triptofannya (Martin,1987).

C. Penggolongan Asam Amino

Ada 20 macam asam amino, yang masing-masing ditentukan oleh gugus R (rantai samping dari asam amino). Jika gugus R berbeda, maka jenis asam amino berbeda.

Tabel 1. Nama-nama Asam Amino

| No | Nama | Singkatan |
|-----|----------------|-----------|
| 1. | Alanin | Ala |
| 2. | Arginin | Arg |
| 3. | Asparagin | Asn |
| 4. | Asam aspartate | Asp |
| 5. | Sistein | Cys |
| 6. | Glutamin | Gln |
| 7. | Asam glutamate | Glu |
| 8. | Glisin | Gly |
| 9. | Histidin | His |
| 10. | Isoleusin | Ile |
| 11. | Leusin | Leu |
| 12. | Lisin | Lys |
| 13. | Metionin | Met |
| 14. | Fenilalanin | Phe |
| 15. | Prolin | Pro |
| 16. | Serin | Ser |
| 17. | Treonin | Thr |
| 18. | Triptofan | Trp |
| 19. | Tirosin | Tyr |
| 20. | Valin | Val |

Berikut pembahasan beberapa asam amino secara singkat.

1. Glisin adalah asam amino yang paling sederhana dan terdapat pada skleroprotein. Pada tahun 1820 Braconnot menemukan glisin dari hasil hidrolisis gelatin.
2. Alanin adalah semua asam amino kecuali glisin dapat dianggap sebagai derivat Alanin. Alanin diperoleh untuk pertama kalinya oleh Weyl dari hasil hidrolisis fibroin, yaitu protein yang terdapat di dalam sutra.
3. Valin, Luesin, dan isoleusin. Ketiga asam amino ini mempunyai gugus -R bercabang dan mempunyai sifat kimia yang hampir sama leusin dan isoleusin bahkan sukar dipisahkan.
4. Prolin adalah asam amino heterosiklik yang dapat diperoleh dari hasil hidrolisis kasein. Kolagen mengandung banyak Prolin dan hidroskiprolin.
5. Asam amino ini mempunyai gugus -R aromatik dan tidak dapat disintesis dalam tubuh.
6. Molekul asam amino ini mempunyai gugus fenol dan bersifat asam lemah. Tirosin dapat diperoleh dari kasein, yaitu protein utama yang terdapat di dalam keju.
7. Triptofan adalah suatu asam amino heterosiklik yang mula-mula diperoleh dari hasil pencernaan kasein oleh cairan pankreas.
8. Merupakan asam amino yang mempunyai gugus alkohol, diperoleh dari hasil hidrolisis gelatin yang terdapat pada sutera alam.
9. Adalah homolog yang lebih besar dari serin. Mula-mula treonin diisolasi dari hidrolisis fibrin darah.
10. Molekul asam amino ini mengandung gugus sufihidril (-SH) yang cukup reaktif terutama pada proses dehidrogenasi. Dalam oksidasi dua molekul sistein akan berikatan dan membentuk molekul sistin.
11. Diperoleh dari hasil hidrolisis kasein. Gugus metil dalam molekul metionin dapat dipindahkan dalam molekul senyawa lain. Dengan demikian metionin berfungsi sebagai donor gugus metil.
12. Adalah suatu amida yang terdapat pada gliadin, yaitu protein pada terigu.
13. Terdapat pada konglutin dan legumin yaitu protein dalam tumbuhan.
14. Asam glutamat dan aspartat. Dapat diperoleh masing-masing dari glutamin dan asparagin. Gugus amida yang terdapat pada molekul glutamin dan asparagin dapat diubah menjadi gugus karboksilat melalui proses hidrolisis dengan asam atau basa.
15. Asam amino ini bersifat basa karena gugus -NH₂ lebih dari satu, artinya pada rantai samping terdapat pula gugus -NH₂. Asam ini mula-mula diisolasi dari hasil hidrolisis kasein oleh Drecshel pada tahun 1889.
16. Diberi nama demikian karena untuk pertama kali diisolasi dalam bentuk gram perak (argentum) dari hasil hidrolisis tanduk pada tahun 1895. Seperti lisin, arginin juga mempunyai sifat basa.
17. Histidin diperoleh dari hasil hidrolisis protein yang terdapat pada sperma suatu jenis ikan (kaviar) dan juga dari protein jaringan (histon = jaringan). Asam amino ini juga mempunyai sifat basa.

Ditinjau dari segi pembentukannya asam amino dapat dibagi dalam dua golongan, yaitu asam amino esensial dan asam amino non esensial.

1. Asam Amino Esensial

Asam Amino diperlukan makhluk hidup sebagai penyusun protein atau sebagai kerangka molekul-molekul penting. Ia disebut esensial bagi suatu spesies organisme apabila spesies itu harus memasokkannya dari luar (lewat makanan). Istilah "Asam amino esensial" berlaku hanya bagi organisme heterotrof.

Dalam diet sehari-hari manusia harus memenuhi asam amino esensial diantaranya yaitu isoleusina, luesina, lisina metionina, fenilalanina, treonina, triptofan, dan valina. Ada pula asam amino yg disebut "setengah esensial" yaitu Histidina dan Agranina. Karena tubuh manusia dewasa dapat memenuhi kebutuhannya. Yang bersifat "setengah esensial" lainnya adalah asam amino karnitina sering bermanfaat untuk kepentingan pengobatan.

a. Isoleusin

Manfaat:

1. Untuk pertumbuhan yang optimal.
2. Perkembangan kecerdasan.
3. Mempertahankan keseimbangan nitrogen tubuh
4. Untuk pembentukan asam amino non-esensial lainnya.

5. Penting untuk pembentukan haemoglobin dan menstabilkan gula darah (Kekurangan asam amino ini dapat memicu gejala hypoglycaemia).
- b. Leusin
Manfaat:
 1. Pemacu fungsi otak.
 2. Menambah tingkat energi otot.
 3. Membantu menurunkan gula darah yang berlebihan.
 4. Membantu penyembuhan kulit tulang, jaringan otot dan kulit (terutama untuk mempercepat penyembuhan luka post operative).
 - c. Lisin
Manfaat:
 1. Bahan dasar antibodi darah.
 2. Memperkuat sistem sirkulasi.
 3. Bersama proline dan vitamin C akan membentuk jaringan
Kekurangan dapat menyebabkan mudah lelah, sulit berkonsentrasi, rambut rontok, anemia, pertumbuhan terhambat dan kelainan reproduksi.
 - d. Metionin
Manfaat:
 1. Penting untuk metabolisme lemak.
 2. Menjaga kesehatan hati.
 3. Menenangkan saraf yang tegang.
 4. Mencegah penimbunan lemak di hati dan pembuluh darah arteri terutama pembuluh darah menuju otak, jantung dan ginjal.
 5. Penting untuk mencegah alergi, osteoporosis, demam rematik, dan toxaemia pada kehamilan serta detoksifikasi pada zat-zat berbahaya pada saluran cerna.
 - e. Fenilalanin
Manfaat:
 - Diperlukan kelenjar tiroid untuk menghasilkan tiroksin yang akan mencegah penyakit gondok.
 - Mengatasi depresi.
 - Mengurangi sakit akibat migraine, menstruasi dan arthritis.
 - f. Theronin
Manfaat:
 - Meningkatkan kemampuan usus dan proses pencernaan.
 - Mempertahankan keseimbangan protein.
 - Penting dalam pembentukan kolagen dan elastisin.
 - Membantu hati, jantung, sistem saraf pusat, otot-otot rangka dengan fungsi lipotropik.
 - Mencegah serangan epilepsi.
 - g. Triptofan
Manfaat:
 1. Meningkatkan penggunaan vitamin B kompleks.
 2. Meningkatkan kesehatan saraf.
 3. Menstabilkan emosi.
 4. Meningkatkan rasa ketenangan dan mencegah insomnia (membantu anak yang hiperaktif).
 5. Meningkatkan pelepasan hormon pertumbuhan yang penting dalam membakar lemak untuk mencegah obesitas dan baik untuk jantung.

- h. Valin
Manfaat:
 - 1. Memacu kemampuan mental.
 - 2. Memacu koordinasi otot.
 - 3. Membantu perbaikan jaringan yang rusak.
 - 4. Menjaga keseimbangan nitrogen.
 - 5. Asam Amino Non Esensial.
- i. Alanin
Memperkuat membran sel. Membantu metabolisme glukosa menjadi energi tubuh.
- j. Arginin
Penting untuk kesehatan reproduksi pria karena 80% cairan semen terdiri dari arginin. Membantu meningkatkan sistem imun. Menghambat pertumbuhan sel tumor dan kanker. Membantu pelepasan hormon pertumbuhan.
- k. Asam Aspartat
Membantu perubahan karbohidrat menjadi energi sel. Melindungi hati dengan membantu mengeluarkan amonia berlebih. Membantu fungsi sel dan pembentukan RNA/DNA.
- l. Sistein
Membantu kesehatan pankreas. Menstabilkan gula darah dan metabolisme karbohidrat. Mengurangi gejala alergi makanan dan intoleransi. Penting untuk pembentukan kulit, terutama penyembuhan luka bakar dan luka operasi. Membantu penyembuhan kelainan pernafasan seperti bronchitis. Meningkatkan aktifitas sel darah putih melawan penyakit.
- m. Asam Glutamat
Merupakan bahan bakar utama sel-sel otak bersama glukosa. Mengurangi ketergantungan alkohol dan menstabilkan kesehatan mental.
- n. Glisin
Meningkatkan energi dan penggunaan oksigen di dalam sel. Penting untuk kesehatan sistem saraf pusat. Penting untuk menjaga kesehatan kelenjar prostat. Mencegah serangan epilepsi dan pernah dipakai untuk mengobati depresi. Diperlukan sistem sistem imun untuk mensintesa asam amino non esensial.
- o. Histidin
Memperkuat hubungan antar saraf khususnya saraf organ pendengaran. Telah dipakai untuk memulihkan beberapa kasus ketulian. Perlu untuk perbaikan jaringan. Perlu dalam pengobatan alergi, rheumatoid arthritis, anemia. Perlu untuk pembentukan sel darah merah dan sel darah sel darah putih.
- p. Prolin
Sebagai bahan dasar glutamic acid. Bersama lycine dan vitamin C akan membentuk jaringan kolagen yang penting untuk menjaga kecantikan kulit. Memperkuat persendian, tendon, tulang rawan dan otot jantung.
- q. Serin
Membantu pembentukan lemak pelindung serabut saraf (myelinsheaths). Penting dalam metabolisme lemak dan asam lemak, pertumbuhan otot dan kesehatan sistem imun. Membantu produksi antibodi dan immunoglobulin.

r. Tirosin

Memperlambat penuaan sel. Menekan pusat lapas di hipotalamus. Membantu produksi melanin. Penting untuk fungsi kelenjar adrenal, tiroid dan pituitary. Penting untuk pengobatan depresi, alergi dan sakit kepala. Kekurangan menyebabkan hypothyroidism dengan gejala lemah, lelah, kulit kasar, pembengkakan pada tangan, kaki, dan muka, tidak tahan dingin, suara kasar, daya ingat dan pendengaran menurun serta kejang otot.

Pengertian dan Sifat-Sifat Peptida

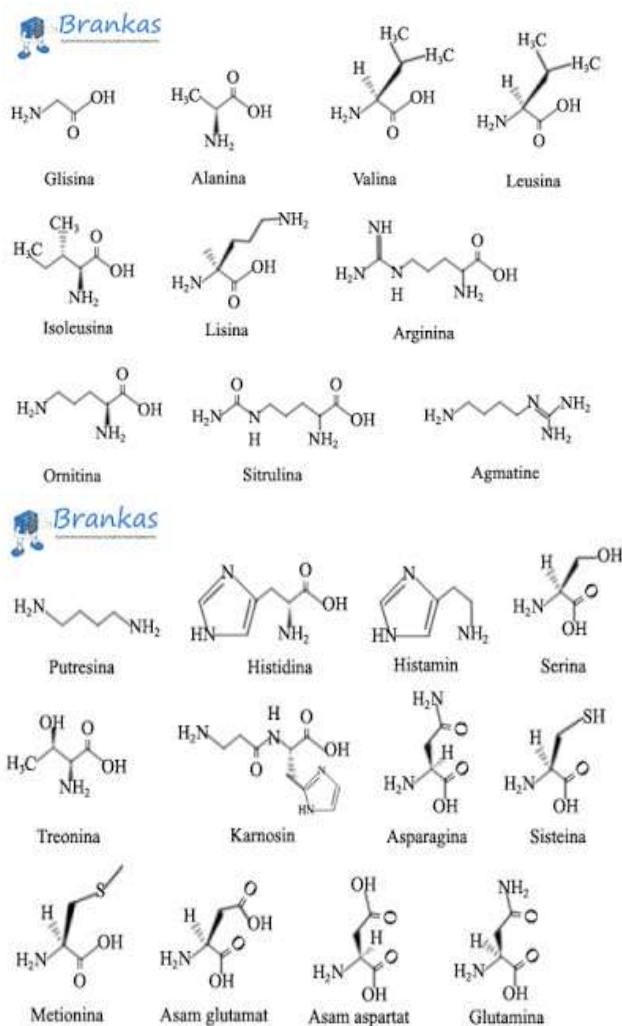
Telah diketahui bahwa beberapa molekul asam amino dapat berikatan satu dengan yang lain membentuk senyawa yang disebut peptida. Apabila jumlah asam amino yang berikatan tidak lebih dari sepuluh molekul disebut Oligopeptida.

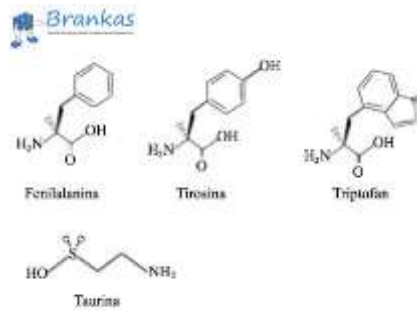
Peptida yang dibentuk oleh dua molekul asam amino disebut dipeptida. Selanjutnya tripeptida dan tetrapeptida ialah peptida yang terdiri atas tiga molekul dan empat molekul asam amino. Delapan molekul asam amino dengan demikian akan membentuk oktapeptida.

Poliipeptida adalah peptida yang molekulnya terdiri dari banyak molekul asam amino. Protein ialah suatu poliipeptida yang terdiri atas lebih dari seratus asam amino.

Tata Nama

Pada dasarnya suatu peptida asil-asam amino, karena gugus -COOH dengan gugus -NH_2 membentuk ikatan peptida. Dari rumus suatu peptida ini tampak bahwa ada gugus asil yang terikat pada asam amino.xx





Glisina (Gly)

Glisina (Asam 2-amino etanoat) berperan sebagai penghambat atau inhibitor neurotransmitter pada sistem saraf pusat. Glisina dapat diproduksi melalui proses oksidasi 3-fosfoglisarat (3-PGA) saraf pusat. Glisina dapat diproduksi melalui proses oksidasi 3-fosfoglisarat (3-GPA).

Alanina (Ala)

Alanina disebut juga Asam 2-Amino propanoat. D-alanin terdapat pada dinding sel bakteri dan antibiotik. L-alanin merupakan proteinogenik terbanyak setelah leusin.

Penambahan satu gugus amina pada asam piruvat dapat membentuk alanina. Gugus metil pada alanina bersifat sangat tidak reaktif, sehingga alanina jarang terlibat dalam fungsi protein.

Alanina berperan dalam mengenali substrat terutama dalam interaksi dengan atom karbon.

Cairan dalam kelenjar prostat mengandung alanina, sehingga alanina dapat mengobati hiperplasia prostat jinak (BPH), yaitu prostat membesar sehingga menyebabkan buang air kecil menjadi tidak nyaman.

Valina (Val)

Valina disebut juga dengan asam (S)-2-amino 3-metil butanoat. Valina diproduksi dari treonina. Penderita anemia memiliki sel eritrosit seperti bulan sabit karena valina menggantikan fungsi asam glutamat pada hemoglobin, sehingga kemampuan eritrosit dalam mengikat oksigen menjadi berkurang.

Leusina (Leu)

Leusina disebut juga asam (S)-2-amino-4-metil pentanoat. Leusina terkandung didalam Whey protein.

Isoleusina (Ile)

Isoleusina disebut juga asam 2S,3S,2-amino-3-metil pentanoat. Selain memiliki fungsi yang sama dengan protein dalam pembentukan otot dan sumber energi, isoleusina juga berfungsi dalam mempercepat pembukaan darah.

Lisina (Leu)

Leusina disebut juga asam (S)-2,6-diamino heksanoat. Lisina berperan dalam penyerapan kalsium, penurunan kolesterol dan pembentukan vitamin B1.

Arginina (Arg)

Arginina disebut juga Asam 2-amino-5-guanidino pentanoat. Arginina berfungsi meningkatkan sel sperma, mencegah radang saluran pencernaan pada bayi prematur dan mengatasi tekanan darah tinggi pada wanita hamil.

Ornitrina

Selain terkonversi menjadi sitrulina, ornitrina juga terkonversi menjadi putresina (tetrametilen diamina) melalui pelepasan gugus karbon dioksida saat proses pembusukan. Oleh karena itu, putresina erat hubungannya dengan kadal verina. Kadal verina adalah senyawa diamina yang menyebabkan bau pada daging yang membusuk dan penyebab bau nafas tak sedap. Disebut sitrulinasi atau deiminasi.

Histidina (His)

Histidina disebut juga asam (S)-2-amino-3-(H-imidazoil)-4-propanoat. Histidina merupakan prekursor dari hormon histamin pada usus halus. L-histidina lebih dominan dari pada D-histidina.

Serina (Ser)

Serina (Asam(S)-2-amino-3-hidroksi propanoat) di produksi dari proses oksidasi 3-fosfoglisarat (3-PGA). Serina berperan dalam pembentukan senyawa purina, primidina, sisteinadan membentuk triptofan pada bakteri. Selain itu serina juga berperan dalam mempercepat kerja enzim kimotripsin dan tripsin.

Asam aspartat (Asp)

Asam aspartat disebut juga asam 2S-2-Amino butadionat. Asam aspartat terbentuk dari asparagina melalui proses aminasi, yaitu gugus hidroksil diganti dengan gugus amina. Asam aspartat juga berperan dalam siklus krebs.

Asam glutamat (Glu)

Asam glutamat (Asam 2S-pentadioat) berperan sebagai neurotoksin. Neurotoksin adalah zat beracun yang bereaksi dalam sel saraf (neuron) dan dapat bereaksi dengan protein membran.

Sisteina (Cys)

Sisteina disebut juga asam (R)-2-amino-3-sulfanil propanoat. Sisteina memiliki atom sulfur pada gugus tiol, proses oksidasi sisteina akan menghasilkan sistina dengan melepas satu molekul air (H₂O), sehingga mengalami reaksi dehidrasi.

Metionina (Met)

Metionina disebut juga asam (S)-2-amino-4-(metilsulfani)-butanoat. Metionina memiliki atom sulfur. Metionina berperan penting dalam sintesis protein.

Asparagina (Asn)

Asparagina disebut juga asam 2S-2-amino-3-karbamoil-propanoat. Asparagina terbentuk dari penggantian gugus karboksil dengan gugus karboksamida (-R-CO-NH₂) pada asam aspartat.

Glutamina (Gln)

Glutamina disebut juga asam 2S-2-amino-4-karbamoil butanoat. Glutamina dihasilkan dari penggantian gugus hidroksil pada asam glutamat dengan gugus amina.

Fenilalanina (Phe)

Fenilalanina disebut juga asam 2-amino-3-fenil-propanoat. Dalam keadaan normal, tubuh akan mengubah fenilalanin menjadi tirosina yang dibutuhkan untuk proses sintesis protein. D-fenilalanina dapat mengatasi penyakit parkinson (gangguan pada sistem saraf pusat yang menyebabkan gerakan tubuh disertai tremor/getaran).

Tirosina (try)

Tirosina disebut juga asam (S)-2-amino-3-(4hidroksi-fenil)-propanoat. Tirosina dapat membentuk hormon triiodotirosin (T₃) dan hormon tiroksin (T₄) melalui proses oksidasi. Karena itu fenilalanina harus dapat dipecah/diubah menjadi tirosina.

Triptofon (Tp)

Triptofon disebut juga asam 2S-amino-3-(1H-3-indolil)-propanoat. Triptofon merupakan prekursor bagi hormon melatonin, hormon serotonin dan niasin (vitamin B₃). Proses dekarboksilasi triptofan menghasilkan triptamin. Triptamin berperan sebagai neuro transmitter pada otak.

Prolina (Pro)

Prolina (Pro) disebut juga Asam (S)-pirolidin-2-karboksilat. Prolina hanya memiliki gugus amina sekunder (-NH) karena pelepasan satu atom hidrogen, sehingga sering dianggap sebagai asam

amino, propolina dapat mengubah struktur α -heliks dan β -sheet. Propolina terbentuk dari asam L-glutamat.

Taurina

Taurina disebut juga asam 2-aminoetana sulfonat. Taurina banyak terkandung didalam empedu dan jaringan berkadar rendah. Tumbuhan yang mengandung taurina adalah jamur. Bakteri hanya memiliki taurin.

Peptida diberikan berdasarkan atas jenis asam amino yang membentuknya. Asam amino yang gugus karboksilnya bereaksi dengan gugus $-\text{NH}_2$ diberikan akhiran *il* pada namanya, sedangkan urutan penamaan didasarkan pada urutan asam amino, dimulai dari asam amino ujung yang masih mempunyai gugus $-\text{NH}_2$. Dua buah contoh dipeptida dan tripeptida diberikan berikut ini:

Agar tidak panjang menuliskan nama peptida, digunakan singkatan nama asam amino, yaitu dengan mengambil tiga huruf pertama. Sebagai contoh glisilalanin ditulis gly-ala-OH, sedangkan alanilserinil leusin dapat ditulis ala-ser-leu-OH.

Sifat peptida

Peptida diperoleh dengan cara hidrolisis protein yang tidak sempurna. Apabila peptida yang terjadi hidrolisis lebih lanjut, akan dihasilkan asam-asam amino. Suatu penta peptida alanil-leusil-gly-OH pada proses hidrolisis akan menghasilkan alanin, leusin, sistein, tirosin dan glisin.

Sifat peptida ditentukan oleh gugus $-\text{NH}_2$, gugus $-\text{COOH}$ dan gugus R. Sifat asam dan basa pada peptida ditentukan oleh gugus $-\text{COOH}$ dan $-\text{NH}_2$ yang terletak di ujung rantai tidak lagi berpengaruh. Suatu peptida juga mempunyai titik isoelektrik seperti pada asam amino. Reaksi biuret merupakan reaksi warna untuk peptida dan protein.

Untuk memperoleh informasi tentang peptida tidak cukup dengan mengetahui jenis dan banyaknya molekul asam amino yang membentuk peptida, tetapi diperlukan keterangan tentang urutan asam-asam amino dalam molekul peptida. Salah satu cara untuk menentukan urutan asam amino ini ialah degradasi edman yang terdiri atas dua tahap reaksi, yaitu pertama reaksi peptida

dengan fenilisotiosianat dan reaksi kedua ialah pemisahan asam amino ujung yang telah bereaksi dengan fenilisotiosianat.

Asam amino ujung yang telah terpisah dari molekul peptida terdapat sebagai tiohidantoin tersubstitusi, yang dapat diidentifikasi misalnya dengan kromatografi kertas. Selanjutnya molekul peptida yang telah berkurang dengan satu molekul asam amino direaksikan dengan fenilisotiosianat seperti semula, kemudian diuraikan. Proses ini diulangi hingga semua asam amino dapat diketahui jenis dan urutannya. Cara ini hanya digunakan untuk menentukan peptida yang tidak terlalu panjang. Untuk peptida yang panjang digunakan cara penguraian oleh enzim-enzim tertentu. Sanger, seorang ahli biokimia Inggris, telah mendapatkan hadiah Nobel dalam ilmu kimia atas hasil karyanya mengenai analisis urutan asam amino dalam insulin.

Dengan metode analisa yang makin disempurnakan, beberapa peptida dan protein telah dapat diketahui strukturnya. Glutathion, tripeptida yang terdapat pada otak dan berfungsi sebagai koenzim pada enzim glioksilase adalah glutamilsisteinilglisin.

Peptida yang berfungsi sebagai hormon dalam kelenjar hipofisis antara lain ialah oksitosin dan vasopresin. Struktur kedua hormon ini telah diketahui dengan cara analisis. Demikian pula hormon yang dikeluarkan oleh kelenjar pankreas yaitu insulin telah pula diketahui rumusnya. Disamping itu penisilin, suatu antibiotika yang dihasilkan oleh jamur *penicilium notatum* adalah suatu peptida.

Sintesis peptida dasarnya ialah mereaksikan gugus $-\text{COOH}$ dengan gugus $-\text{NH}_2$. Pada umumnya untuk membentuk suatu amida dari asamnya ialah melalui pembentukan klorida asam. Namun karena molekul asam amino sendiri juga mempunyai gugus $-\text{NH}_2$, maka gugus ini harus dilindungi terlebih dahulu. Setelah reaksi selesai, senyawa pelindung dapat dilepaskan kembali.

Cara demikian ini sukar dilakukan karena setiap kali hasil reaksi harus dimurnikan dahulu sebelum direaksikan lebih lanjut. Cara lain yang telah memperoleh pengembangan lebih lanjut ialah sintesis fase padat. Dengan cara ini peptida dibentuk secara bertahap dengan jalan diikatkan pada partikel polistirena padat. Asam amino pertama yang telah dilindungi oleh gugus tersierbutiloksikarbonil misalnya, direaksikan dengan klormetilpolimer membentuk t-bu-

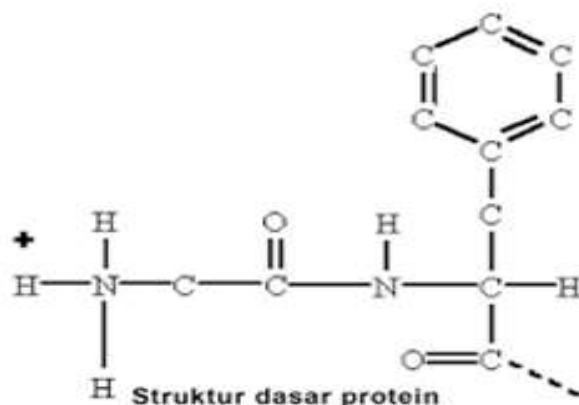
tiloksikarbonil-aminoasil-polimer. Kemudian senyawa pelindung dilepaskan dan asam amino kedua yang telah dilindungi direaksikan dengan asam amino pertama. Setelah terjadi kondensasi atau penggabungan antar kedua asam amino tersebut, senyawa pelindung dilepaskan dan asam amino ketiga yang telah dilindungi direaksikan. Demikian seterusnya sehingga terjadi peptida yang diinginkan dan diketahui jumlahnya, jenis dan urutan asam amino yang membentuknya. Peptida yang telah terbentuk dilepaskan dari polistirena. Cara ini lebih menguntungkan karena lebih mudah dilakukan. Sekarang cara ini telah disempurnakan dan orang telah dapat membuat insulin, suatu peptida yang terdiri atas 51 molekul asam amino.

Pengertian dan Struktur Protein

1. Pengertian Protein

Protein adalah senyawa organik kompleks dengan bobot molekul yang tinggi dan merupakan polimer dari monomer-monomer asam amino yang dihibungkan satu sama lain dengan ikatan peptida. Molekul protein mengandung karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen dan kadang kala sulfur serta fosfor. Atom-atom itu membentuk unit- antar asam amino satu dengan yang lain, menentukan sifat biologis suatu protein. Protein berperan penting dalam struktur dan fungsi semua sel makhluk hidup dan virus unit asam amino. Urutan asam amino dalam protein maupun hubungan struktur protein.

Kunci ribuan protein yang berbeda strukturnya adalah gugusan pada molekul unit pembangunan protein yang relatif sederhana dibangun dari rangkaian dasar yang sama, dari 20 asam amino mempunyai rantai samping yang khusus, yang berikatan kovalen dalam urutan yang khas. Karena masing-masing asam amino mempunyai rantai samping yang khusus yang memberikan sifat kimia masing-masing individu, kelompok 20 unit pembangunan ini dapat dianggap sebagai abjad struktur protein.

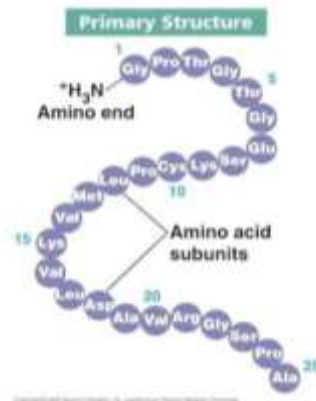


Gambar 3. Struktur dasar protein

Macam-macam struktur protein:

1. Struktur primer

Struktur primer protein merupakan urutan asam amino penyusun protein yang dihubungkan melalui ikatan peptida (amida). Struktur primer protein bisa ditentukan dengan beberapa metode: (1) hidrolisis protein dengan asam kuat (misalnya, 6N HCL) dan kemudian komposisi asam amino ditentukan dengan instrumen amoni acid analyzer, (2) analisis sekuens dari ujung-N dengan menggunakan degradasi edman, (3) kombinasi dari digesti dengan tripsin dan spektrometri massa, dan (4) penentuan massa molekul dengan spektrometri massa.



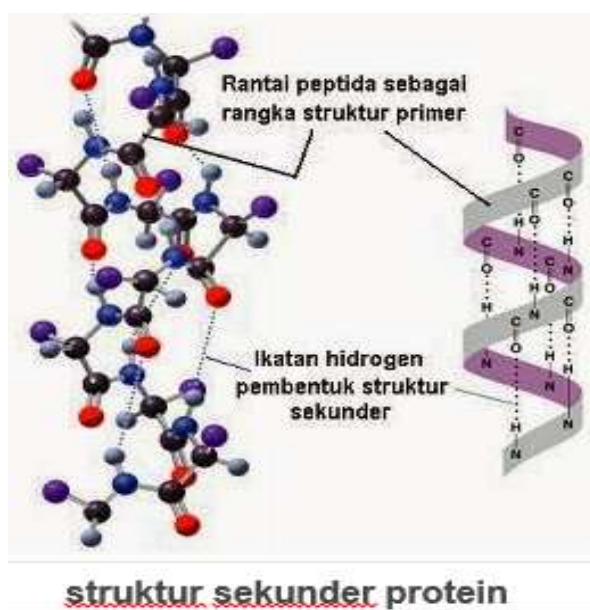
Gambar 4. Struktur primer protein

2. Struktur Sekunder

Struktur sekunder protein adalah struktur tiga dimensi lokal dari berbagai rangkaian asam amino pada protein yang distabilkan oleh ikatan hidrogen. Berbagai bentuk struktur sekunder misalnya ialah sebagai berikut:

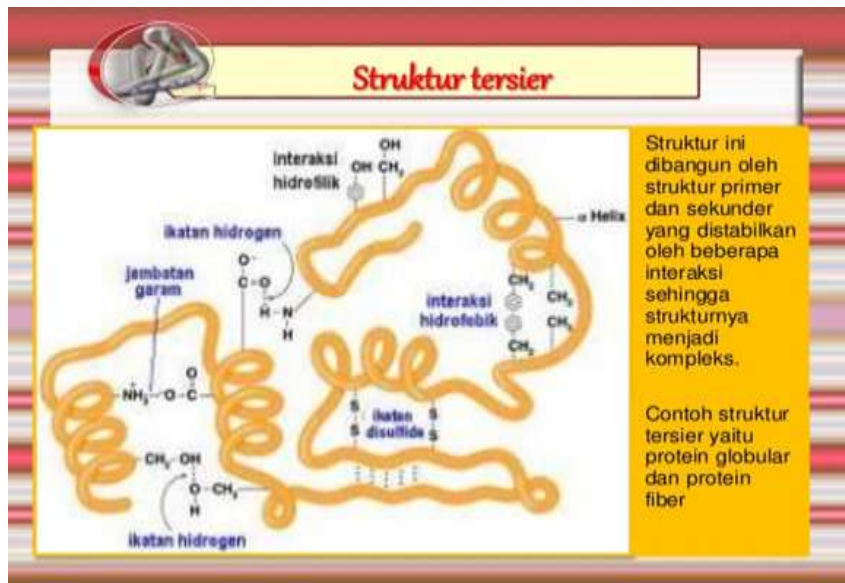
1. *Alpha helix* (α -helix, “puntiran-alfa”), berupa pilinan rantai asam amino berbentuk seperti spiral;
2. *Beta-sheet* (β -sheet, “lempengan-beta”), berupa lembaran-lembaran lebar yang tersusun dari sejumlah rantai asam amino yang saling terikat melalui ikatan hidrogen atau ikatan tiol (S-H);
3. *Beta-turn*, (β -turn, “lekukan-beta”); dan
4. *Gamma-turn*, (γ -turn, “lekukan-gamma”).

Gabungan dari aneka ragam dari struktur sekunder akan menghasilkan struktur tiga dimensi yang dinamakan struktur tersier. Struktur tersier biasanya berupa gumpalan. Beberapa molekul protein dapat berinteraksi secara fisik tanpa ikatan kovalen membentuk oligomer yang stabil (misalnya dimer, trimer, atau kuartomer) dan membentuk struktur kuartener. Contoh struktur kuartener yang terkenal adalah enzim Rubisco dan insulin. Struktur sekunder bisa ditentukan dengan menggunakan spektroskopi circular dichroism (CD) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).



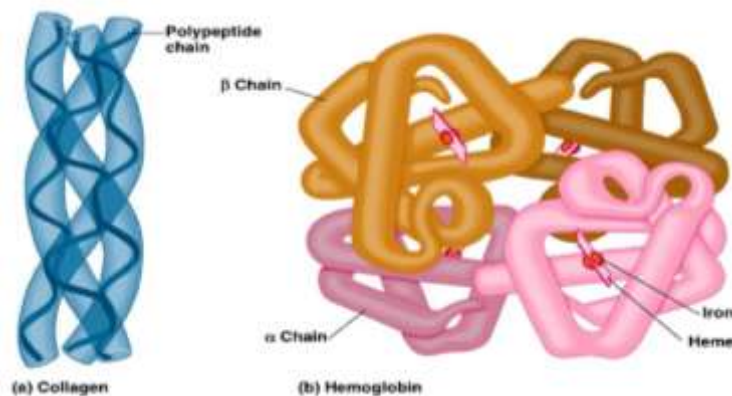
3. Struktur Tersier

Protein ini memiliki banyak *beta-sheet* dan *alpha-helix* yang sangat pendek.



4. Struktur Kuartener

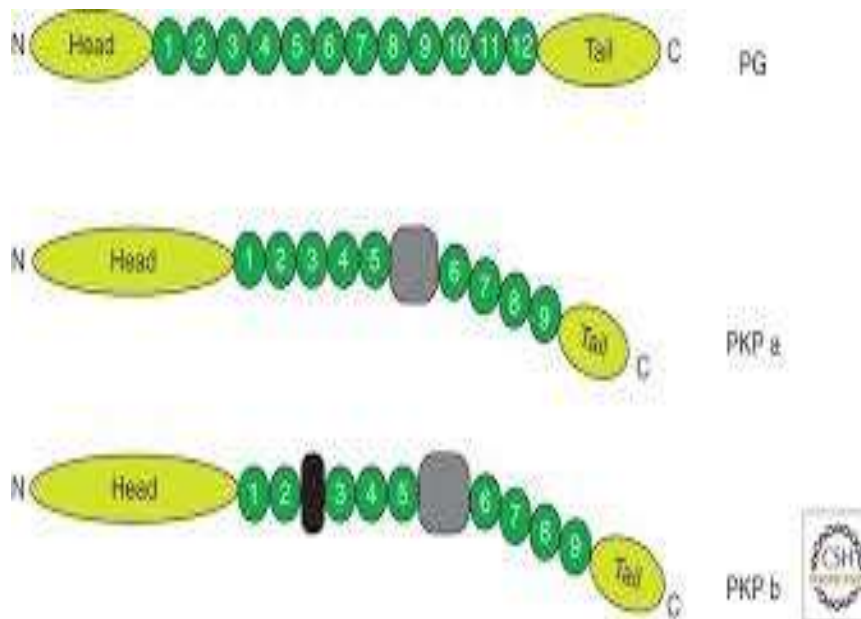
Pada struktur kuartener, setelah struktur kompleksnya berpisah, protein tersebut tidak fungsional.



Gambar 7. Struktur kuarterner protein

5. Struktur Domain

Struktur protein lainnya yang juga dikenal adalah domain. Struktur ini terdiri dari 40-350 asam amino. Bila struktur domain pada struktur kompleks ini berpisah, maka fungsi biologis masing-masing komponen domain penyusunnya tidak hilang. Inilah yang membedakan struktur domain dengan struktur kuartener.



Gambar 8. Struktur domain protein

Penggolongan Protein

Ditinjau dari strukturnya protein terbagi dalam dua golongan besar, yaitu golongan protein sederhana dan protein gabungan. Yang dimaksud protein sederhana ialah protein yang hanya terdiri atas molekul-molekul asam amino, sedangkan protein gabungan ialah protein yang terdiri atas protein dan gugus bukan protein. Gugus ini disebut gugus prostetik dan terdiri atas karbohidrat, lipid, atau asam nukleat.

Protein sederhana dapat dibagi dalam dua bagian menurut bentuk molekulnya, yaitu protein fiber dan protein globular. Protein fiber mempunyai bentuk molekul panjang seperti serat atau serabut, sedangkan protein globular berbentuk bulat.

1. Protein Fiber

Molekul protein ini terdiri atas beberapa rantai polipeptida yang memanjang dan dihubungkan satu dengan lain oleh beberapa ikatan silang hingga merupakan bentuk serat atau serabut yang stabil. Ciri khas protein fiber yang terdapat pada beberapa jenis protein yang termasuk golongan ini antara lain ialah: (1) konfigurasi alfa heliks pada keratin, (2) lembaran berlipat paralel dan anti paralel pada protein sutera alam; dan (3) heliks tripel pada kolagen. Sifat umum protein fiber ialah tidak larut dalam air dan sukar diuraikan oleh enzim.

Kolagen adalah suatu jenis protein yang terdapat pada jaringan ikat. Protein ini mempunyai struktur heliks tripel dan terdiri atas 25% glisin dan 25% lagi prolin dan hidroksi prolin, tetapi tidak mengandung sistein, sistin, dan triptofan. Hampir 30% dari protein dalam tubuh adalah kolagen.

2. Protein Globular

Protein globular umumnya berbentuk bulat atau elips dan terdiri atas rantai polipeptida yang berlipat. Pada umumnya gugus R polar terletak di sebelah luar rantai polipeptida, sedangkan gugus R yang hidrofob terletak di sebelah dalam molekul protein. Protein globular umumnya mempunyai sifat dapat larut dalam air, dalam larutan asam atau basa dan dalam etanol. Beberapa jenis protein globular yaitu albumin, globulin, histon, dan protamin.

3. Albumin adalah protein yang dapat larut dalam air serta dapat terkoagulasi oleh panas. Albumin antara lain terdapat pada serum darah dan bagian putih telur.

4. Globulin mempunyai sifat sukar larut dalam air murni, tetapi dapat larut dalam larutan garam netral, misalnya larutan NaCl encer. Larutan globulin dapat diendapkan oleh penambahan garam amoniumsulfat hingga setengah jenuh. Globulin antara lain terdapat dalam serum darah, pada otot, dan jaringan lain.

5. Histon adalah protein yang mempunyai sifat basadan dapat larut dalam air. Histon terdapat dalam inti sel dalam bentuk ikatan dengan asam nukleat. Histon juga dapat diperoleh dari jaringan kelenjar pankreas.
6. Protamin adalah suatu protein yang bersifat basa seperti histon, tidak mengandung tirosin dan triptofan, tetapi mengandung banyak arginin sehingga mempunyai kadar nitrogen antara 25-30%. Protamin berikatan dengan asam nukleat dan terdapat dalam sel sperma ikan.
7. Protein Gabungan
Yang dimaksud protein gabungan ialah protein yang berikatan dengan senyawa yang bukan protein (gugus prostetik). Ada beberapa jenis protein gabungan antara lain mukoprotein, glikoprotein, lipoprotein, dan nukleoprotein.
8. Mukoprotein adalah gabungan antara protein dan karbohidrat dengan kadar lebih dari 4% dihitung sebagai heksosamina. Mukoprotein yang mudah larut terdapat dalam bagian putih telur, dalam serum darah dan urine wanita yang sedang hamil. Glikoprotein juga terdiri atas protein dan karbohidrat, tetapi dengan kadar heksosamina kurang dari 4%.
9. Lipoprotein adalah gabungan antara protein yang larut dalam air dengan lipid. Lipoprotein terdapat dalam serum darah, dalam otak dan jaringan syaraf. Sedangkan nukleoprotein terdiri atas protein yang bergabung dengan asam nukleat. Asam nukleat ini antara lain dalam inti sel.

Sifat-Sifat Protein

1. Ionisasi

Seperti asam amino protein yang larut dalam air akan membentuk ion yang mempunyai muatan positif dan negatif. dalam suasana asam molekul protein akan membentuk ion positif, sedangkan dalam suasana basa akan membentuk ion negatif. Pada titik isolistrik protein mempunyai muatan positif dan negatif yang sama sehingga tidak bergerak ke arah elektroda positif maupun negatif apabila ditempatkan di antara kedua elektroda tersebut. Protein mempunyai titik isolistrik yang berbeda-beda.

2. Denaturasi

Beberapa jenis protein sangat peka terhadap perubahan lingkungannya. Suatu protein mempunyai arti bagi tubuh apabila protein tersebut di dalam tubuh dapat melakukan aktivitas biokimia yang menunjang kebutuhan tubuh. Aktivitas ini banyak tergantung pada struktur dan konformasi molekul protein yang tepat. Apabila konformasi molekul protein berubah, misalnya oleh perubahan suhu, pH atau karena terjadinya suatu reaksi dengan senyawa lain ion-ion logam, maka aktivitas biokimiawinya akan berkurang. Enzim adalah suatu protein yang mempunyai aktivitas biokimiawi sebagai katalis dalam tubuh. Oleh perubahan suhu atau pH, aktivitas enzim akan mengalami perubahan. Karena itu tiap enzim mempunyai pH dan suhu tertentu yang menyebabkan aktivitasnya mencapai keadaan optimum. Ion-ion logam berat yang masuk ke dalam tubuh akan bereaksi dengan sebagian protein sehingga menyebabkan terjadinya koagulasi atau penggumpalan. Dengan demikian protein tersebut mengalami perubahan konformasi serta posisinya, sehingga aktivitasnya berkurang atau kemampuannya menunjang aktivitas organ tubuh tertentu hilang dan dikatakan tubuh mengalami keracunan. Perubahan konformasi alamiah menjadi suatu konformasi yang tidak menentu merupakan suatu proses yang disebut denaturasi. Proses denaturasi ini kadang-kadang dapat berlangsung secara reversibel kadang-kadang tidak. Penggumpalan protein biasanya didahului oleh proses denaturasi yang berlangsung dengan baik pada titik isolistrik protein tersebut.

3. Viskositas

Viskositas adalah tahanan yang timbul oleh adanya gesekan antara molekul-molekul di dalam zat cair yang mengalir. Suatu larutan protein dalam air mempunyai viskositas atau kekentalan yang relatif lebih besar daripada viskositas air sebagai pelarutnya. Pada umumnya viskositas suatu larutan tidak ditentukan atau diukur secara Absolut tetapi ditentukan viskositas relatif yaitu dibandingkan terhadap viskositas zat cair tertentu.

4. Kristalisasi

Banyak protein yang telah dapat diperoleh dalam bentuk kristal. Meskipun demikian proses kristalisasi untuk berbagai jenis protein tidak selalu sama artinya ada yang dengan mudah dapat terkristalisasi tetapi ada pula yang sukar. Beberapa enzim antara lain pepsin tripsin katalase dan urease dapat diperoleh dalam bentuk kristal. Albumin pada serum atau telur sukar dikristalkan. Proses kristalisasi protein sering dilakukan dengan jalan penambahan garam amonium sulfat atau NaCl pada larutan dengan pengaturan pH pada titik isolistrik nya. Kadang-kadang dilakukan pula penambahan aseton atau alkohol dalam jumlah tertentu.

5. Sistem koloid

Zat-zat kimia ada dua kategori, yaitu zat yang dapat menembus membran atau kertas perkamen dan zat yang tidak dapat menembus membran. Zat yang dapat menembus membran adalah kristaloid, sedangkan zat yang tidak dapat menembus membran adalah koloid.